ACS

Dup.

Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

RECEIVED
NOV 27 1956
CHEMICAL ABSTRACTS
LIBRARY

CHEMICAL ABSTRACTS
WASHINGTON, D. C.

No. 8
АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. главного редактора), *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 3/IX-1956 г. Т-07389 Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 4,5
Печ. л. 12,33 Уч.-изд. л. 12,7 Тираж 3875 Зак. 574

2-я типография Издательства Академии наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

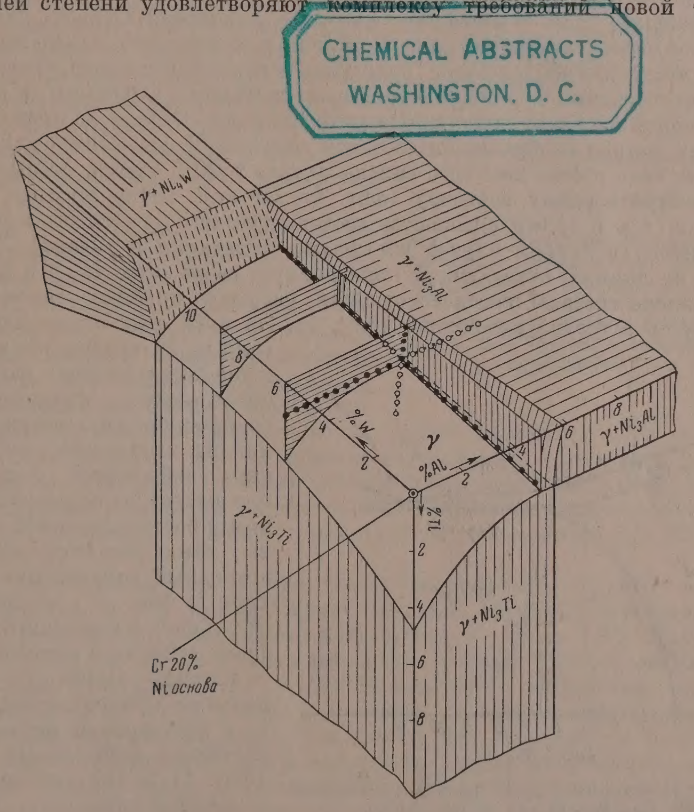
1956, № 8

И. И. КОРНИЛОВ, Л. И. ПРЯХИНА и О. В. ОЖИМКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИ ПЯТЕРНОЙ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — ХРОМ — ВОЛЬФРАМ — ТИТАН — АЛЮМИНИЙ

Задачи изыскания новых металлических сплавов практического назначения требуют исследования характера взаимодействия металлов в многокомпонентных системах. Сплавы сложного химического состава в наибольшей степени удовлетворяют комплексу требований новой техники.

CHEMICAL ABSTRACTS
WASHINGTON, D. C.



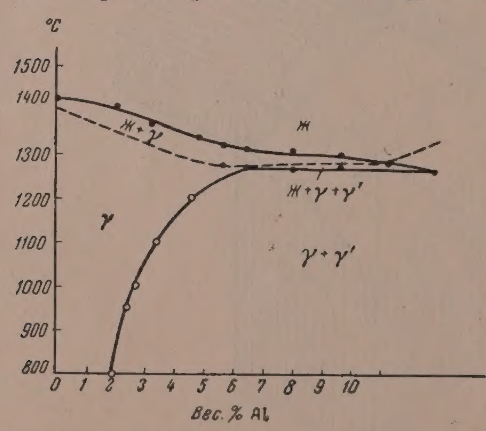
Фиг. 1. Диаграмма состояния части пятерной системы Ni—Cr—W—Ti—Al

До последнего времени диаграммы состояния изучались преимущественно двойных и тройных металлических систем, очень мало было работ по четверным системам и имеются единичные работы по изучению сплавов из области пятерных и более сложных систем. Одной из причин

такого отставания в этой области было недостаточное знание методов исследования и изображения результатов взаимодействия металлов в виде диаграмм состояния этих сложных систем. Геометрическое изображение более чем четырехкомпонентных систем требует перехода от трехмерного измерения к методам многомерной геометрии [1], которые менее доступны и понятны по сравнению с методами изображения в пределах трехмерного пространства. В связи с этим нами был предложен и описан метод изображения частичных многокомпонентных (более чем четырех) металлических систем в пределах трех измерений [2]. Этот метод наиболее просто применим для тех металлов, которые склонны давать со многими элементами непрерывные или ограниченные твердые растворы. К ним относятся многие металлы практического значения: алюминий, медь, железо, никель, титан и др. Подобные системы представляют наибольший практический интерес.

Пользуясь этим методом, нами начаты и продолжаются систематические исследования пяти-, шести- и более компонентных (вплоть до десятикомпонентных) металлических систем.

В этой статье приводятся результаты исследования части пятерной системы никель — хром — вольфрам — титан — алюминий. Основой для изучения взаимодействия этих пяти металлов и построения диаграммы состояния части данной системы являются экспериментальные материалы по соответствующим двойным и тройным системам, входящим в состав этой пятерной системы, полученные рядом авторов. Исходя из предложенного нами метода изображения составов сплавов [2], в качестве исходной точки был взят состав двойного сплава никеля с 20% хрома, отвечающий однородному твердому раствору (фиг. 1). От этой точки по трем осям координат (x, y и z) откладываются составы третьего, четвертого и пятого компонентов (в данном случае вольфрама, алюминия и титана). Таким образом, на линиях, отвечающих приведенным выше осям (x, y и z), будут отложены составы соответствующих разрезов тройных систем никель — хром + третий компонент (фиг. 1). На этих осях откладываются (или по литературным или по экспериментальным данным) предельные концентрации тройных твердых растворов и начала выделения той или иной избыточной фазы. На плоскостях, отвечающих граням пространственной фигуры, откладываются составы четверных сплавов никель — хром + два компонента (вольфрам + алюминий, вольфрам + титан и алюминий + + титан). Определив предельные концентрации твердых растворов и начала выделения избыточных фаз (фиг. 1) в соответствующих четверных системах, можно перейти к исследованию сплавов пятерной системы.



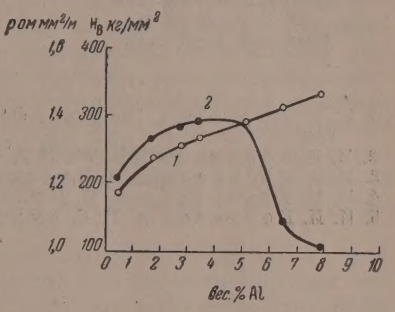
Фиг. 2. Политермический разрез пятерной системы Ni—Cr—W—Ti—Al с переменным содержанием алюминия

Методически это можно осуществить по соответствующим разрезам с постоянным содержанием тех или иных компонентов при переменном содержании одного или более компонентов. Нами были изучены разрезы с переменным содержанием титана, вольфрама и алюминия, которые показаны на фиг. 1 в виде прямых линий с точками на соответствующих плоскостях. Разрезы с переменным содержанием алюминия были изучены

при постоянном содержании хрома 20%, титана 2% и вольфрама 6 и 9%. При этом предварительно было установлено, что четверные никелевые сплавы этих двух разрезов с 20% хрома, 2% титана и 6% (или 9%) вольфрама отвечают четверным твердым растворам.

Сплавы пятерной системы по этим двум разрезам готовились с переменным содержанием алюминия от 0 до 8 или 16%. Составы этих сплавов охватывали области пятерных твердых растворов на основе никеля и выделения избыточной фазы. При переменном содержании алюминия и предельном его насыщении основой выделяющейся фазы является соединение никеля с алюминием; по всей вероятности таковым будет Ni_3Al. Предполагая, что соединение Ni_3Al способно растворять в себе избыток никеля и частично хром, вольфрам и титан, можно считать, что в этой фазе будут присутствовать все эти элементы в виде твердых растворов в соединении Ni_3Al.

Был построен ряд политермических разрезов для сплавов системы Ni — Cr — W — Ti — Al и изучены некоторые их свойства (микроструктура, твердость, удельное электросопротивление и жаропрочность). На фиг. 2 приводится для примера один из изученных политермических разрезов для сплавов с переменным содержанием алюминия и постоянным содержанием хрома 20%, вольфрама 9% и титана 2%.



Фиг. 3. Диаграмма состав — свойство сплавов системы Ni—Cr—W—Ti—Al с переменным содержанием алюминия: *1* — кривая изменения твердости сплавов после старения при 700° в течение 100 *ч*; *2* — кривая изменения электросопротивления при 20°

На этой фигуре приводится, по нашим данным, диаграмма плавкости сплавов вышеуказанного разреза и кривая растворимости алюминия в зависимости от температуры, установленная методом микроструктурного анализа. Как видно из диаграммы, прибавление алюминия в пятикомпонентные сплавы вызывает снижение кривой ликвидуса. При содержании алюминия выше 7—8% на кривых охлаждения появляется вторичная остановка, возможно отвечающая кристаллизации эвтектики. На фиг. 3 даны кривые изменения твердости (*1*) и удельного электросопротивления (*2*) для сплавов, отожженных при 1150° и состаренных при 700° в течение 100 *ч*.

С увеличением содержания алюминия твердость сплавов непрерывно повышается от 185 до 328 *кг/мм²*. Удельное электросопротивление сплавов с увеличением содержания алюминия от 0,5 до 2,8% возрастает от 1,22 до 1,35 *ом · мм²/м* и имеет максимум, равный 1,37 *ом · мм²/м*, при содержании алюминия 3,4 — 5,1%. Дальнейшее увеличение содержания алюминия от 5,1 до 7,9% вызывает резкое уменьшение удельного электросопротивления от 1,37 до 1,02 *ом · мм²/м*, что объясняется появлением в сплавах, содержащих более 5% алюминия, второй фазы в виде скоагулированных частиц. Таким образом, кривые изменения твердости и удельного электросопротивления на фиг. 3 показывают закономерное изменение свойств в зависимости от состава и фазового строения сплавов, характерное для двойных и тройных систем [3—5].

В заключение следует сказать, что, пользуясь этим методом изображения, можно исследовать частичные диаграммы состояния многих сложных (более чем четырехкомпонентных) металлических систем не только никеля, но и на основе других важнейших для практики металлов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована часть пятерной системы никель — хром — вольфрам — титан — алюминий в области никелевых твердых растворов, с применением метода изображения частичных многокомпонентных (более чем четырех) металлических систем в пределах трех измерений.

2. Построены политермические разрезы для сплавов системы никель — хром — вольфрам — титан — алюминий с переменным содержанием алюминия, титана и вольфрама и изучены некоторые их свойства (микроструктура, твердость, удельное электросопротивление и жаропрочность).

3. Исследование частичной диаграммы состояния (в области твердых растворов) системы никель — хром — вольфрам — титан — алюминий позволило установить сплавы с высокими прочностными свойствами.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
29. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
2. И. И. Корнилов, ДАН 81, № 2, 191 (1951).
3. И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина и Т. Ф. Чуйко, Изв. СФХА 19, 497 (1949).
4. И. И. Корнилов и Л. И. Пряхина, Изв. АН СССР, ОТН № 9, 85 (1954).
5. И. И. Корнилов и П. Б. Будберг, ДАН 100, № 1, 73 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и Ю. М. КЕССЛЕР

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ — ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОЕ ОЛОВО

Ранее Капустинским и Дракиным [1, 2] был изучен ряд систем бензол — галоидзамещенные метана и высказаны соображения о химизме образования и структуре образующихся соединений, объясняющие возникновение соединений бензола с тетрагалоидзамещенными метана неполностью насыщенным характером галоидов в тетрагалогенидах и наличием в молекуле бензола трех осциллирующих двойных связей. Подтверждение этого взгляда можно найти в недавно опубликованной работе Эндрьюса [3]. Капустинский и Дракин [1, 2] нашли, что возможность образования соединения уменьшается из-за стерических затруднений с ростом молекулы тетрагалогенида.

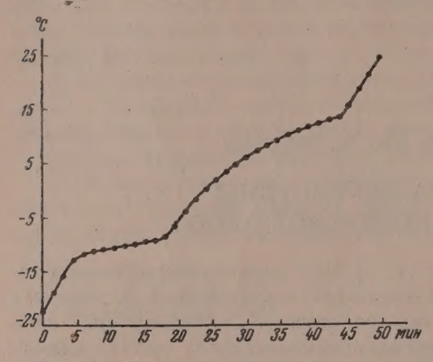
Молекулы тетрагалогенидов олова имеют строение, аналогичное строению тетрагалогенидов углерода, т. е. представляют собой правильный тетраэдр с атомом олова в центре. Однако олово является элементом более электроположительным, чем углерод, что должно вести к бо́льшей насыщенности галоида в тетрагалогенидах олова по сравнению с соответствующими тетрагалогенидами углерода. В то же время размеры молекул тетрагалогенидов олова значительно превышают размеры соответствующих производных углерода. Больше того, размер самой компактной молекулы — четыреххлористого олова (для четырехфтористого олова у нас отсутствуют данные) больше размера молекулы четырехиодистого углерода: расстояние Sn — Cl составляет 2,30Å; C — J — 2,12Å [4]. Исходя из этих соображений и из соображений о природе и строении кристаллобензолятов, изложенных в цитированных работах [1, 2], можно было бы ожидать, что бензол вообще не должен давать соединений с тетрагалогенидами олова.

Действительно, четыреххлористое олово образует с бензолом систему с простой эвтектикой [5]. Эти данные находятся в согласии с результатами изучения ряда других свойств этой системы. На отсутствие химического взаимодействия между компонентами указывают изотермы вязкости при 25 и 70° [6]. Показатель преломления показывает слабое положительное отклонение от аддитивности [7]. Упругость пара смесей имеет незначительные положительные отклонения от закона Рауля [8]. Шульце и Хок нашли, что при смешении компонентов наблюдается значительное охлаждение смеси и увеличение объема, а положительные отклонения упругости пара смесей от закона Рауля увеличиваются с уменьшением температуры измерения (измерения производились при 30, 100 и 125° [9]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

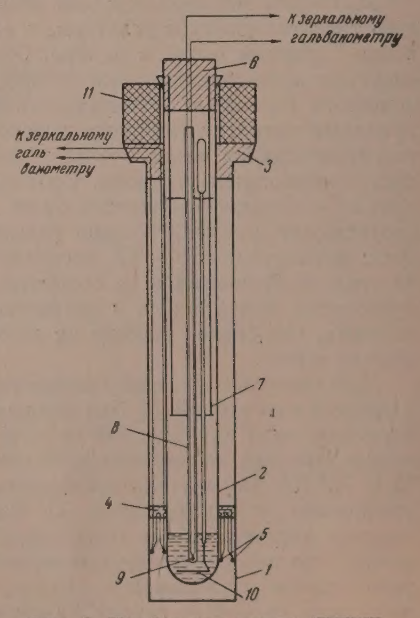
Для построения диаграммы плавкости системы бензол — четырехбромистое олово мы снимали кривые нагревания смесей, используя метод постоянной разности температур. Этот метод, разработанный Капустинским и Барским [10] применительно к определению тепловых эффектов и теплоемкостей, лучше других отвечал нашим задачам, так как получаемые при его помощи кривые нагревания имеют бо́льшую продолжитель-

ность и более четко выраженный горизонтальный участок кривой при изотермических эффектах, а также более резко выраженные точки перегиба при окончании неизотермических эффектов, чем это наблюдается на кривых нагревания, получаемых другими методами. Кривые полностью воспроизводимы. Это обеспечивает надежное определение температур соответствующих эффектов. Типичная кривая нагревания для наших смесей приведена на фиг. 1. Для изучения диаграммы плавкости этот метод применен нами впервые.



Фиг. 1. Кривая нагревания смеси, содержащей 72,2 *мол* % $SnBr_4$

Устройство, в котором производилось замораживание и последующее нагревание образцов, показано на фиг. 2; оно состояло из тонкостенного латунного чехла *1*, служившего для лучшего выравнивания температуры по высоте, и стеклянной пробирки *2*, в которую помещался образец. Пробирка крепилась в пробке *3*, вмонтированной в горле чехла *1*, и дополнительно центрировалась кольцом из плексигласа *4* приклеенным к чехлу и служившим одновременно для крепления дифференциальной термоколонки *5* из 13 пар спаев медь-константан, расположенных на разной высоте по окружности пробирки. Таким образом постоянная разность температур поддерживалась между внутренней поверхностью чехла *1* и наружной поверхностью пробирки *2*, а стандартной оболочкой, через которую контролировалось поступление тепла, служил слой воздуха между ними, имевший толщину ~5 *мм*. Пробирка плотно закрывалась пробкой *6*, в которой был укреплен держатель *7* для капиллярного чехла *8* простой медноконстантановой термопары *9*, служивший одновременно направляющей для кольцевой платиновой возвратно-поступательной электромагнитной мешалки *10*, работавшей от катушки *11*, надетой непосредственно на пробирку, с частотой 3 периода в секунду. Для нагревания этот прибор вставлялся на пробке *3* в сосуд Дьюара, в который был вмонтирован цилиндирический открытый нагреватель, изготовленный из никелиновой проволоки диаметром 0,15 *мм* с плотностью намотки 10 витков на 1 *см* на специальном каркасе из шести медных изолированных лаком стерженьков, укрепленных по окружности в кольцах из плексигласа.



Фиг. 2. Прибор для снятия кривых нагревания

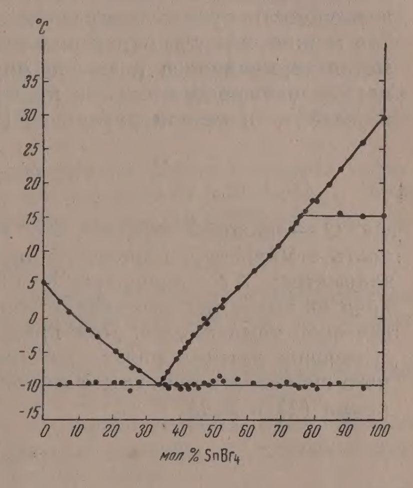
Контроль постоянной разности велся непрерывно по показаниям зеркального гальванометра, а запись показаний простого и дифференциального зеркальных гальванометров производилась через каждые 30 *сек* по сигналу зуммера, работавшего от моторчика Уоррена СД-2. Нагрев регу-

лировался тремя реостатами, сопротивлением 260, 2000 и 4000 *ом*, что при сопротивлении нагревателя 1100 *ом* обеспечивало возможность поддержания постоянной разности с точностью не ниже 0,5%.

Калибровочная кривая простого гальванометра строилась по температурам превращения и плавления кальбаумовского четыреххлористого углерода, дополнительно осушенного амальгамированным алюминием, температуре плавления дважды перегнанной воды и температуре плавления криоскопического бензола; зависимость показаний гальванометра от температуры была линейной. Точность отсчета температуры составляла 0,1°. Скорость нагревания была 1,5—1,8° в *мин*.

Бензол очищался по Бейльштейну [11]. Полученный продукт сушился металлическим натрием и хранился над ним в склянке с пришлифованной пробкой; он имел температуру плавления, определенную по паспортизированному нормальному термометру, градуированному в 0,1°, т. пл. 5,58°; литературные данные: т. пл. 5,58° [12].

Четырехбромистое олово синтезировалось по Ванино [13] из кальбаумовского олова и жидкого брома квалификации «чистый». Продукт дважды перегонялся из колбы Вюрца с алонжем, пришлифованным к отводу, и хранился в колбе с пришлифованной пробкой в эксикаторе над хлористым кальцием. Чистота продукта устанавливалась по температуре плавления, определенной непосредственно на нашей установке. Найдено: т. пл. 29,40°; литературные данные: т. пл. 29,45° [14].



Фиг. 3. Диаграмма плавкости системы бензол — четырехбромистое олово

Смеси готовились непосредственно в пробирке без доступа влаги. Все взвешивания производились на микроаналитических весах с точностью 0,0001 *г*. Полученная нами диаграмма плавкости представлена на фиг. 3. Как видно из диаграммы, компоненты не образуют между собой никаких соединений. Эвтектика находится в точке, отвечающей температуре — 9,9° и составу 65,9% *мол* бензола. На кривых нагревания смесей, содержащих 87,4, 88,0 и 94,8% четырехбромистого олова, отмечены остановки при температуре 15,7, 15,6 и 15,3° соответственно. На кривой нагревания чистого четырехбромистого олова также имеется остановка при 15,3°. Кривая ликвидуса при этой температуре имеет точку перегиба. Это позволяет заключить о наличии у четырехбромистого олова полиморфного превращения при 15,3°.

В литературе имеется только одно указание на существование двух модификаций у четырехбромистого олова. Бильтц и Джип [15], исследуя методом термоанализа систему четырехбромистое олово — бром, обнаружили на кривых нагревания смесей, богатых четырехбромистым оловом, остановки при — 6° и перегиб при этой температуре на соответствующей ветви ликвидуса, но на кривых нагревания чистого вещества они получили только одну остановку, соответствующую плавлению. Превращение в чистом четырехбромистом олове Бильтц и Джип наблюдали визуально, по изменению внешнего вида кристаллов при охлаждении их, и дилатометрически, по уменьшению объема между —6 и —7°.

Данные наших опытов указывают на отсутствие превращения вблизи —6° как в чистом веществе, так и в смесях его с бензолом. Если учесть, что, с одной стороны, превращение, идущее с изменением внешнего вида кристаллов и значительным изменением объема, должно сопровождаться

заметным тепловым эффектом, который не мог остаться не замеченным при чувствительности применявшейся нами методики, а с другой стороны, что нам не удалось наблюдать изменения вида кристаллов при —6° как при охлаждении, так и при нагревании четырехбромистого олова, хотя такое изменение действительно наблюдалось нами ~ 15°, то приходится признать ошибочность данных Бильтца и Джипа. Отметим дополнительно, что на ветви ликвидуса четырехбромистого олова, исследованной де-Карли [16] системы четырехбромистое олово — нитробензол (простая эвтектика), имеется перегиб ~18°, который сам автор, правда, никак не объясняет.

Констатация по диаграмме плавкости простой эктектики не дает еще возможности судить о взаимодействии между молекулами компонентов. Это можно сделать, определив теплоты смешения. Использованный нами метод термоанализа позволял определить теплоты изотермических процессов непосредственно из кривых нагревания смесей с точностью не ниже 5%, применяя уравнение [10]

$$Q = \frac{k}{m} \Delta t \Delta z, \tag{1}$$

где Q — тепловой эффект; k — коэффициент теплопередачи; Δt — разность температур, определяемая показаниями дифференциального гальванометра; Δz — продолжительность остановки; m — масса образца. Исходя из этого, мы определили теплоту смешения компонентов при эвтектической температуре. При применявшейся нами упрощенной схеме регулировки нагрева нельзя избежать отклонения разности от стандартного значения в начале и в конце остановки, поэтому мы применяли уравнение (1) в виде

$$Q = \frac{k}{m} \int_1^2 \Delta t \, dz, \tag{2}$$

и, вычерчивая кривую $\Delta t = f(z)$, определяли интеграл графически, беря за пределы начало и конец остановки. Коэффициент теплопередачи k был определен по теплотам плавления четырехбромистого олова, циклогексана, нитробензола и бензола. Максимальное отклонение от его среднего значения составляло 3,7%. Так как исследуемый интервал температур составлял всего 40°, а максимальные отклонения разности от стандартного значения не превышали 20% и были кратковременны по сравнению с продолжительностью остановок, мы пренебрегли изменением k с температурой.

Тепловой эффект плавления эвтектики Q можно представить как сумму теплот плавления компонентов ΔH_{A} и ΔH_{B} и теплоты их смешения $Q_{\text{см}}$

$$Q = n_{\text{A}} \Delta H_{\text{A}} + n_{\text{B}} \Delta H_{\text{B}} + Q_{\text{см}}, \tag{3}$$

где n — число молей данного компонента в смеси эвтектического состава. Ввиду отсутствия в литературе данных по теплоемкости четырехбромистого олова в жидком состоянии, мы брали при расчете значения теплот плавления при температуре плавления чистых компонентов. Ввиду небольшого температурного интервала вносимая этим ошибка была меньше ошибки опыта, но все же вела в сторону занижения определяемой величины, так как в нашем случае $(c_p)_{\text{ж}} - (c_p)_{\text{тв}} > 0$ для обоих компонентов. Величина $Q_{\text{см}}$ была определена как среднее из 22 определений для смесей как доэвтектического, так и заэвтектического состава. $Q_{\text{см}}$ оказалась величиной, на порядок меньшей Q, и ошибка 5% в определении Q ведет к ошибке 50% в определении $Q_{\text{см}}$, поэтому мы можем говорить с уверенностью только о порядке величины $Q_{\text{см}}$. Мы получили для $Q_{\text{см}}$ значение $Q_{\text{см}} = 256 + 125$ *кал/мол* смеси, указывающие на отсутствие химического взаимодействия. При сравнении этой величины с практически не

зависящей от температуры максимальной теплотой смешения четыреххлористого углерода с циклогексаном, между которыми также не образуется соединений, равной при 20° 35,5 *кал/мол* смеси [17], становится очевидным отсутствие даже признаков химического сродства между молекулами бензола и четырехбромистого олова. Таким образом, поведение тетрагалогенидов олова в смесях с бензолом укладывается в рамки изложенных выше представлений, и можно думать, что они являются действительными для всех тетрагалогенидов 4-й группы.

Действительно, с увеличением молекулы тетрагалогенида образование соединения путем ориентации трех галоидов молекулы тетрагалогенида к трем двойным связям молекулы бензола становится невозможным по геометрическим причинам. Ориентация же молекулы тетрагалогенида одним атомом галоида к двойной связи бензола не может привести к образованию соединения из-за возросшей электронасыщенности галоидов, увеличивающейся с увеличением электроположительности центрального атома тетрагалогенида при переходе от углерода к другим элементам четвертой группы.

Тем же самым способом нами была определена также и теплота полиморфного превращения четырехбромистого олова $[SnBr_4]_1 \rightleftarrows [SnBr_4]_2$ при температуре превращения 15,3°, оказавшаяся равной $\Delta H = 304 \pm 15$ *кал/мол*.

ВЫВОДЫ

1. Изучена диаграмма плавкости системы бензол-четырехбромистое олово. Установлено наличие простой эвтектики при —9,9° и 34,1% *мол* четырехбромистого олова.

2. Оценена теплота смешения компонентов при эвтектическом составе и температуре смеси, найденная равной 256 ± 125 *кал/мол* смеси.

3. Показано, что структурно-химические представления, объясняющие взаимодействия бензола с тетрагалогенидами углерода, применимы для двойных систем бензола с тетрагалогенидами олова.

4. Установлено наличие полиморфного превращения у $SnBr_4$ при 15,3° и определена теплота перехода, найденная равной 304 ± 15 *кал/мол.*

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
13. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 5, 435.
2. А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин, Изв. СФХА, **19**, 256 (1949).
3. L. J. Andrews, Chem. Rev. **54**, 713 (1954).
4. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехтеоретиздат, М., 1950, стр. 430.
5. H. Ulich, E. Hertel, W. Nespital, Z. phys. Chem. **B 17**, **369** (1932).
6. Н. С. Курнаков, Е. И. Перельмутер и Ф. П. Канов, ЖРФХО **48**, 1658 (1916).
7. В. Я. Аносов, Сообщения о научно-технических работах в Республике, вып. XIII, II (1924).
8. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **38**, 1452 (1916).
9. A. Schulze, H. Hock, Z. phys. Chem. **86**, 445 (1914).
10. А. Ф. Капустинский и Ю. П. Барский, Изв. СФХА **20**, 317 (1950).
11. Beilstein's, Handb. d. org. Chem. **5**, II Erg.— Bd. 1943.
12. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen **1**, III Erg.— Bd. 1935.
13. L. Vanino, Handb. d. präp. Chem. 3. Aufl., 575, 1925.
14. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen **1**, I Erg.— Bd., 1927.
15. W. Biltz, K. Jeep, Z. anorg. Chem. **162**, 33 (1927).
16. F. de Carli, Atti Accad. Lincei [Roma], Rend., Ser. [6], **10**, 372 (1929).
17. G. Scatchard, L. B. Tickner, J. Rex Goates a. E. R. McCartney, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3721 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 8

Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ и М. М. ПИРЮТКО

О РАСТВОРИМОСТИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Первое исследование растворимости кремневой кислоты было произведено около ста лет тому назад Фуксом [1]. Позже к этому вопросу возвращался неоднократно ряд исследователей. В приводимой табл. 1 дается характеристика результатов этих исследований.

Как видно из табл. 1, данные авторов значительно различаются. Вероятными причинами этих расхождений могли явиться недостаточное внимание к достижению равновесия между фазами и к другим условиям опыта (температуре, характеру материала) и недостаточное внимание к форме, в которой кремнекислота переходит в раствор. Весовой метод определения концентрации дает суммарное содержание кремнекислоты независимо от формы, в которой она находится в растворе, и не позволяет поэтому четко разграничить истинное растворение кремнекислоты и переход ее в раствор в результате пептизации геля; дело осложняется процессом полимеризации кремнекислоты в процессе ее обработки водой. Колориметрический метод дает содержание лишь относительно мало полимеризованных форм кремнекислоты (α-формы по классификации Егоровой [10]).

В литературе имеется значительное число работ, посвященных вопросам перехода кремнекислоты в раствор (выщелачивания ее) при обработке водой или водными растворами различного состава тех или иных силикатов. Нередко при этом такой переход в раствор кремнекислоты неправильно называют ее растворимостью. Мы не приводим этой литературы, так как она не характеризует растворимости кремнекислоты, поскольку твердой фазой при всех этих исследованиях являлась не кремнекислота, а те или иные силикаты или кварц.

Таблица 1

Автор	Год	Найденная величина растворимости в г/мл SiO_2	Указания на температуру раствора	Указания на достижение состояния равновесия	Характеристика материала подвергшегося исследованию	Каким методом определялась концентрация кремнекислоты в растворе
Фукс [1]	1852	$13 \cdot 10^{-5}$	Нет	Нет	Гель	Весовым
Машке [2]	1855	$90 \cdot 10^{-5}$	»	»	»	»
Штрукман [3]	1855	$21 \cdot 10^{-5}$	»	»	»	»
Грэм [4]	1864	$10—20 \cdot 10^{-5}$	»	»	»	»
Зееман [5]	1905	$7,7 \cdot 10^{-5}$	18°	»	»	»
		$27 \cdot 10^{-5}$	100°	»	»	»
Ленер и		$16,1 \cdot 10^{-5}$	25°	Достигал	»	»
Мерилл [6]	1917	$42,7 \cdot 10^{-5}$	90°	»	»	»
Антипов-Каратаев и Рюб [7]	1936	$12,3 \cdot 10^{-5}$	Комнатная	»	»	Колориметрическим
Корренс [8]	1940	$24 \cdot 10^{-5}$	»	»	»	Весовым
Александер [9]	1954	$10—14 \cdot 10^{-5}$	25°	»	»	Колориметрическим

Вопрос о растворимости кремнекислоты в воде и разбавленных растворах некоторых солей приобрел в последние годы особенный интерес в связи с гидростроительством. В ряде случаев представляет практическое значение установление предельной концентрации кремнекислоты в воде и в растворах различного солевого состава; такие данные необходимы, например, для расчета предельного выноса кремнекислоты в истинно растворенной форме из пород, при фильтрации через них вод того или иного состава. В настоящей статье изложены результаты исследования растворимости в чистой воде геля кремнекислоты, различным путем приготовленного и в различной степени обезвоженного.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Растворимость гелей кремневой кислоты, высушенных при комнатной температуре

Методика исследования. Объектом исследования служили гели кремневой кислоты, полученные двумя способами: гель «а» был получен путем разложения кислотой силиката натрия. Навеска чистого кремнезема была сплавлена с шестикратным количеством соды; сплав разлагался разбавленной соляной кислотой, раствор выпаривался досуха, остаток смачивался соляной кислотой и выщелачивался водой. Полученный таким образом гель кремневой кислоты отмывался на воронке Бюхнера горячей водой до полного исчезновения хлор-иона в стекающей с воронки воды, высушивался на воздухе при комнатной температуре и хранился в банке с притертой пробкой. Анализ геля «а» дал следующие результаты: SiO_2 — 77,52%; H_2O — 22,42%; примеси — 0,06%.

Гель «б» был получен путем гидролиза свежеперегнанного четыреххлористого кремния. По окончании гидролиза раствор выпаривался досуха и остаток подвергался такой же обработке, какая выше описана. Анализ геля «б» дал следующие результаты: SiO_2 — 66,72%; H_2O — 33,26%; примеси — 0,02%.

Таким образом, гель «б» был значительно более оводненным, чем гель «а». Вместе с тем, в то время как гель «а» представлял собой легкий порошок, гель «б» был значительно более плотным.

Методика определения растворимости. Навеска геля, отвечающая 1 *г* безводного SiO_2, помещалась в стакан из нержавеющей стали и заливалась 200 *мл* дестиллированной воды. Стакан помещался в водяной термостат, температура которого поддерживалась при помощи терморегулятора равной 25,9° ± 0,2°. Термостат был снабжен мешалкой. Другая мешалка перемешивала раствор в стакане. Перемешивание производилось в течение 8 *ч*, после чего термостат и мешалка выключались до следующего утра и затем снова включались на 8 *ч*. В перерывах несколько понижалась температура раствора.

Отбор проб для определения концентрации кремнекислоты производился через заданные промежутки времени, обязательно после предварительного продолжительного перемешивания при 25,9°, пипеткой через стеклянный пористый фильтр № 3 при помощи водоструйного насоса. Отбирались 2 пробы: одна служила для определения α-формы ионов мало полимеризованной или неполимеризованной кремневой кислоты, другая — для определения кремнекислоты, находящейся как в форме просто построенных ионов, так и сильно полимеризованных, уже не дающих окраски с молибденовой кислотой. Простым расчетом находилось содержание обеих интересующих нас форм кремневой кислоты.

Для определения содержания колориметрируемой кремневой кислоты отобранные 2 *мл* раствора разбавлялись водой, помещались в мерную колбу на 25 *мл*, подкислялись прибавлением 0,6 *мл* 4 *N* раствора соляной кислоты, добавлялся 1 *мл* 10%-ного раствора молибдата аммония и рас-

твор разбавлялся водой до объема в 25 *мл* (до метки колбы). После перемешивания раствора через 15—20 *мин* измерялась интенсивность желтой окраски при помощи фотоколориметра ФЭК-М.

Для определения суммарного содержания кремневой кислоты другие 2 *мл* исследуемого раствора помещались в платиновый пальцеобразный тигель; раствор разбавлялся до объема ~10 *мл* и прибавлялся 1 *мл* 3 *N* раствора соды. Раствор нагревался 5—10 *мин* на кипящей водяной бане. При этом происходила деполимеризация кремневой кислоты и превращение ее в форму, способную к образованию окрашенного соединения с молибденовой кислотой. Раствор охлаждался, подкислялся 1,4 *мл* 4 *N* раствора соляной кислоты, переносился в мерную колбу на 25 *мл*, после прибавления молибдата аммония разбавлялся водой до метки колбы; производилось колориметрирование кремнекислоты так же, как указано выше.

Результаты определения растворимости кремневой кислоты при 25,9°. Результаты опытов определения растворимости для гелей «а» и «б» кремневой кислоты представлены в табл. 2. В отдельных графах даны

Таблица 2

Продолжительность опыта в часах (в скобках указано число часов, в течение которых раствор перемешивался)	Концентрация кремневой кислоты в 10^{-5} *г/мл* SiO_2			
	гель «а»		гель «б»	
	суммарная	колориметрируемой формы	суммарная	колориметрируемой формы
6 (6)	2,6	2,6	3,6	3,4
30 (14)	7,6	7,0	9,2	8,9
54 (22)	9,5	9,2	11,0	10,5
78 (31)	11,2	10,5	12,2	12,2
102 (39)	11,0	11,0	—	12,6
150 (47)	13,0	11,8	13,1	12,5
198 (63)	12,8	11,8	13,0	13,0
246 (79)	12,4	12,2	12,4	12,5
342 (103)	12,0	11,8	12,8	13,2
438 (135)	12,8	12,6	12,8	13,2
534 (159)	12,5	12,5	12,8	12,5

суммарная концентрация кремневой кислоты и концентрация колориметрируемой кремневой кислоты (α-формы).

Из данных, приведенных в табл. 2, следует: 1) практически вся кремневая кислота, находящаяся в растворе, представлена α-формой, т. е. простейшими ионами, дающими окрашенную гетерополикислоту с молибденовой кислотой; наблюдаемые отклонения находятся в пределах ошибок опыта; 2) равновесная величина растворимости геля кремневой кислоты не зависит от способа его приготовления и равна в среднем $12{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2; 3) способ приготовления сказывается лишь на скорости растворения — для геля «б» равновесие достигается значительно скорее, чем для геля «а».

Результаты определения растворимости геля кремневой кислоты при нагревании. Методика выполнения опытов отличалась лишь тем, что растворение велось в серебряном стакане и температура в термостате поддерживалась равной 97 ± 0,5°. Раствор непрерывно перемешивался: ввиду того, что скорость растворения с повышением температуры сильно увеличилась, опыт заканчивался в течение дня, не требуя перерывов. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, при 97° равновесие достигается уже через 2 *ч*. Равновесная величина растворимости равна $41{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2. Существенно отметить, что и при нагревании вся находящаяся в растворе кремневая кислота представлена α-формой.

Раствор кремневой кислоты, насыщенный ею при нагревании, был оставлен стоять при комнатной температуре (18—20°); периодически он

Таблица 3

Продолжительность опыта в часах	Концентрация кремневой кислоты в 10^{-5} *г/мл* SiO_2			
	гель «а»		гель «б»	
	суммарная	колориметрируемой формы	суммарная	колориметрируемой формы
0,5	27,5	27,8	30,5	30,8
1,0	38,0	38,0	39,0	39,0
2,0	—	42,2	41,5	42,0
3,0	43,0	42,5	40,5	42,0
4	42,5	41,3	41,3	41,5
5	41,3	41,3	41,0	41,0
6	42,5	41,3	—	41,3
7	—	41,3	41,0	41,3

перемешивался и отбирались пробы для определения концентрации кремнекислоты. Приводим результаты этих опытов (табл. 4).

Таблица 4

Число часов, прошедших от прекращения нагревания до момента отбора пробы	Концентрация кремневой кислоты в 10^{-5} *г/мл* SiO_2			
	гель «а»		гель «б»	
	суммарная	колориметрируемой формы	суммарная	колориметрируемой формы
18	32,5	32,5	26,0	26,0
45	—	—	19,2	19,5
67	26,2	26,2	15,2	15,2
91	22,0	22,0	—	—
115	—	—	13,5	13,5
139	19,8	19,2	12,8	12,8
187	18,0	17,0	13,5	13,5
235	15,8	15,3	12,8	12,8
331	14,5	14,5	12,0	12,0
475	—	—	11,0	10,8
499	13,0	12,8	—	—
739	13,2	12,5	12,0	11,5
1003	12,2	12,0	10,8	10,8
1459	11,2	10,8	10,8	10,5
2419	11,0	10,8	—	—

Как показывает приведенная табл. 4, при охлаждении раствора, насыщенного при 97°, концентрация кремневой кислоты в нем постепенно падает, достигая в конечном счете величины, близкой к той, какая была получена для 25,9°, а именно $11,0 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2. Эта величина немного ниже полученной для 25,9° ($12,5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл*), что легко объясняется более низкой температурой, до которой был охлажден раствор. Весьма интересно, что вся кремневая кислота находится в форме простейших, способных к колориметрированию частиц; таким образом, при охлаждении раствора, насыщенного при 97°, кремневая кислота выпадает из этого раствора в твердую фазу: в растворе остается лишь то ее количество, которое отвечает растворимости при данной температуре. Отметим, что при охлаждении раствор, отвечающий гелю «б», скорее приходит к состоянию равновесия, чем раствор, отвечающий гелю «а».

Были выполнены опыты испарения раствора при 97°, насыщенного

кремневой кислотой. Если испарение велось без отделения твердой фазы (геля), то лишь в первые минуты наблюдалось увеличение концентрации кремневой кислоты (пересыщение); если прекратить испарение, но поддерживать ту же температуру раствора, то концентрация кремневой кислоты в нем уменьшается и через час приходит к равновесному ее значению, отвечающему данной температуре, т. е. 97°. Если после насыщения при 97° отделить твердую фазу и испарять раствор, удается сильно увеличить концентрацию кремневой кислоты без выпадения твердой фазы и даже видимого помутнения раствора. Оказалось, что основная часть кремневой кислоты в этом случае находится в форме неколориметрируемой, т. е. в форме относительно высокополимеризованных, быть может достигших величины коллоидных частиц. Так, при общем содержании кремневой кислоты в $113 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2 мы обнаружили лишь $17{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* колориметрируемой кремневой кислоты, $95{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2 — более полимеризованной (β-, а может быть частично и γ-кремневой кислоты по классификации Егоровой).

Представляло интерес провести опыт охлаждения пересыщенного при 97° раствора, предварительно отделив твердую фазу. Такой опыт дал результаты, приводимые в табл. 5. Таким образом, при хранении раствора, насыщенного кремневой кислотой при 97°, без твердой фазы концентрация простейших частиц (α-формы) неизменно падает, стремясь к равновесному для данной температуры значению растворимости, в то время как суммарное содержание кремневой кислоты в растворе остается практически постоянным, т. е. большая часть кремневой кислоты находится в растворе в форме более высокополимеризованных, может быть — коллоидных частиц.

Таблица 5

Продолжительность хранения в часах	Концентрация кремневой кислоты в 10^{-5} *г/мл* SiO_2	
	суммарная	колориметрируемой формы
—	47,5	46,5
18	45,5	24,2
92	47,0	16,5
216	45,0	14,0
379	47,0	12,5
668	47,0	12,2
885	45,8	11,8
1101	45,2	12,2

В следующей серии опытов 400 *мл* воды нагревалось с гелем «б» в течение 3 *ч*. Насыщенный при температуре 97° раствор отделялся от твердой фазы и делился на 5 частей, каждая из которых хранилась в колбе, внутренняя поверхность которой была предварительно покрыта парафином. В первую колбу сразу же была внесена порция геля кремневой кислоты; во вторую колбу гель был внесен через 67 *ч*, в третью через 140 *ч*, в четвертую — через 188 *ч*, а в пятую вообще не вносилась твердая фаза. Периодически из всех растворов отбирались пробы для определения обеих форм кремневой кислоты. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 6.

Результаты опытов, таким образом, показали: 1) при стоянии растворов кремневой кислоты в отсутствие твердой фазы идет медленное понижение концентрации простейших форм кремневой кислоты, стремящейся к равновесному значению, а общее содержание кремневой кислоты в растворе остается практически постоянным; это подтверждают данные опыта, приведенного выше в табл. 5; 2) внесение в раствор твердой фазы (геля) ускоряет процесс понижения концентрации простейших форм кремневой кислоты и вместе с тем приводит к постепенному падению суммарной концентрации кремневой кислоты, иначе говоря, к постепенному переходу высокополимеризованных форм в осадок.

Таким образом, в равновесии с гелем кремневой кислоты в растворе находятся только простейшие частицы ее, способные реагировать с молибденовой кислотой, концентрация их зависит от температуры. Растворы с более высоким содержанием кремневой кислоты можно получить: 1) испарением растворов, не содержащих твердой фазы, или 2) охлаждением насыщенных при более высокой температуре растворов после отде-

ления твердой фазы. Такие растворы с повышенной концентрацией кремневой кислоты заключают простейшие частицы, концентрация которых и в этом случае отвечает растворимости, и более сложные, высоко полимеризованные частицы, концентрация которых может, при отсутствии твердой фазы, быть настолько большой, что ее нельзя назвать концентрацией насыщения.

Таблица 6

Продолжительность стояния в часах	Концентрация кремневой кислоты в 10^{-5} *г/мл* SiO_2									
	раствор 1		раствор 2		раствор 3		раствор 4		раствор 5	
	суммарная	колорим. формы	суммарная	колорим. формы	суммарная	колорим. формы	суммарная	колорим. формы	суммарная	колорим. формы
0	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8	40,8
	Внесена твердая фаза		—	—	—	—	—	—	—	—
18	28,8	28,5	40,5	38,0	40,5	38,0	40,5	38,0	40,5	38,0
67	19,2	18,0	40,5	22,5	39,5	28,5	39,5	22,5	39,5	22,5
	—	—	Внесена твердая фаза		—	—	—	—	—	—
91	16,5	16,0	38,5	18,8	41,8	20,0	41,8	20,0	41,8	20,0
140	14,8	14,2	34,5	13,8	41,8	16,5	41,8	16,5	41,8	16,5
	—	—	—	—	Внесена твердая фаза		—	—	—	—
188	13,5	13,5	33,0	12,8	39,6	14,0	40,2	15,2	40,2	15,5
	—	—	—	—	—	—	Внесена твердая фаза		—	—
261	13,2	13,2	33,0	—	36,8	12,5	38,0	12,5	40,8	14,2
430	12,5	12,0	30,2	11,5	34,2	11,2	36,8	11,2	41,8	13,2
672	11,5	11,0	29,8	10,8	33,5	11,2	34,2	11,0	41,5	13,0
1182	11,0	10,8	28,0	10,8	31,8	10,8	32,0	10,8	41,5	12,5
1872	10,8	10,8	25,8	10,8	30,0	10,8	30,0	10,8	40,8	11,8
2376	10,0	10,5	21,2	10,8	24,3	10,5	25,0	10,2	40,8	11,8
5088*	9,0	9,2	16,0	9,2	17,0	9,2	18,0	9,5	—	11,2
5832*	9,0	9,2	13,5	9,0	16,0	9,2	17,8	9,2	40,5	10,8

* Температура в помещении была равна 15—16°.

2. Растворимость кремневой кислоты, в различной мере обезвоженной

Для выяснения влияния содержания гелем воды и его предварительной термической обработки на растворимость кремневой кислоты гели «а» и «б» выдерживались при заданной температуре до постоянного веса. Температуру изменяли от 100 до 1120°. Характеристику степени обезвоженности гелей в результате прокаливания дает табл. 7.

Обработанный соответствующим образом гель помещался в стакан с водой при 25,9°, и дальнейшая методика ничем не отличалась от описанной выше. Твердой фазой в этих опытах была двуокись кремния, в различной мере гидратированная; процесс перехода ее в раствор должен был проходить через фазу гидратации.

Опыты показали, что при обработке водой кремневой кислоты, предварительно высушенной при 105° или прокаленной при 200, 500, 800, 900 и 1000°, в раствор постепенно переходит кремневая кислота, причем: 1) равновесная концентрация ее оказывается имеющей то же значение, что и при обработке водой высушенного на воздухе геля, именно $12{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2 при 25,9°; 2) вся находящаяся в растворе кремневая

Таблица 7

№ по пор.	Состав в % / Условия обработки	Гель «а»			Гель «б»		
		SiO_2	H_2O	формула	SiO_2	H_2O	формула
1	Высушивание на воздухе при комнатной температуре	77,52	22,42	$SiO_2 \cdot H_2O$	66,72	33,26	$SiO_2 \cdot 1,7H_2O$
2	Высушивание при 105°	95,33	4,67	$6,1 SiO_2 \cdot H_2O$	95,80	4,20	$6,8 SiO_2 \cdot H_2O$
3	» 200°	96,74	3,26	$9,2 SiO_2 \cdot H_2O$	96,76	3,24	$9,2 SiO_2 \cdot H_2O$
4	Прокаливание при 500°	99,13	0,87	$34,5 SiO_2 \cdot H_2O$	98,68	1,32	$22,5 SiO_2 \cdot H_2O$
5	» 800°	99,64	0,36	$83 SiO_2 \cdot H_2O$	99,32	0,68	$43,6 SiO_2 \cdot H_2O$
6	» 900°	99,75	0,25	$119 SiO_2 \cdot H_2O$	99,30	0,70	$43,6 SiO_2 \cdot H_2O$
7	» 1000°	100	—	SiO_2	99,84	0,16	$185 SiO_2 \cdot H_2O$
8	» 1120°	100	—	SiO_2	100	—	SiO_2

кислота находится в форме простейших частиц, способных реагировать с молибденовой кислотой; 3) скорость перехода в раствор оказывается тем меньшей, чем выше была температура прокаливания геля и, следовательно, чем меньше воды содержал продукт прокаливания. Так, для геля, высушенного при 105°, равновесная концентрация кремневой кислоты в растворе, при наших условиях эксперимента, достигалась уже через 125 *ч*, для геля, прокаленного при 900°, равновесная концентрация была достигнута лишь после 816 *ч* обработки, а для геля, прокаленного при 1000°, концентрация кремневой кислоты даже через 1824 *ч* достигла лишь $10 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2, т. е. была несколько более низкой по сравнению с наблюдавшейся для прокаленных при меньшей температуре гелей; 4) интересно отметить, что для геля «б» во всех случаях равновесия растворимость достигалась скорее, чем для геля «а».

Резко отличающимся по отношению к растворимости оказался гель, прокаленный при 1120° и по анализу вовсе не содержавший воды. Переход в раствор кремневой кислоты для этой формы кремнезема оказался ничтожно малым. Навеску помещали в стакан из нержавеющей стали и выдерживали при комнатной температуре, периодически перемешивая, в течение более 7 тыс. *ч*. Концентрация кремневой кислоты для геля «а» через 7128 *ч* оказалась равной всего лишь $0,1 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2, а для геля «б» равной $0,6 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость гелей кремневой кислоты в воде при 25,9 и 97°.

2. Установлено, что кремневая кислота, переходящая в раствор, находится в нем только в форме простейших молекул и ионов, способных реагировать с молибденовой кислотой. Равновесная концентрация достигается медленно при 25° ($12,5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл*) и быстро — при 97° ($41,5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл* SiO_2).

3. Изучено поведение кремневой кислоты при охлаждении растворов, насыщенных при 97°, и при испарении.

4. Изучено влияние предварительного прокаливания геля кремневой кислоты на его растворимость. Показано, что предварительное прокаливание до 100, 200, 500, 800 и 900° не сказывается на растворимости кремневой кислоты, но скорость растворения ее падает по мере увеличения температуры предварительного прокаливания. Растворимость прокаленной при 1120° кремневой кислоты резко уменьшается.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
12. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Fuchs, Ann. Chem. Pharm. 82, 119 (1852).
2. O. Maschke, Z. deutsch. geol. Gessellschaft 7, 438 (1855).
3. C. Struckman, Ann. Chem. Pharm. 94, 337 (1855).
4. T. Graham, Ann. 123, 529 (1864).
5. F. Seeman, Z. anal. Chem. 44, 343 (1905).
6. V. Lenher, H. B. Merrill, J. Am. Chem. Soc. 39, 2630 (1917).
7. И. Н. Антипов-Каратаев и П. Я. Рюб, Проблемы советского почвоведения, сб. 2, 1936, стр. 39.
8. C. W. Correns, Chemie Erde, 13, 92 (1940).
9. G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, J. Phys. Chem. 58, 453 (1954).
10. Е. Н. Егорова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 16.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

В. И. МИХЕЕВА и Е. М. ФЕДНЕВА

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА С ГИДРИДОМ ЛИТИЯ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИБОРАНА ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЧИСТОТЫ

Простейший бороводород — диборан является в одно и то же время и одним из наиболее устойчивых и наименее агрессивных в отношении взаимодействия со смазкой шлифов и кранов представителем бороводородов. Существовавшие до недавнего времени методы синтеза диборана в большинстве своем дают сложную смесь летучих веществ со сравнительно невысоким содержанием диборана, и выделение последнего из смесей является практически трудно осуществимой задачей.

Шток, положивший начало систематическому исследованию бороводородов, получил диборан длительной разгонкой продуктов гидролиза так называемого борида магния [1—4]. Позднее Шлезингер и Бург [5] и Шток [6] получали диборан при пропускании через зону электроразряда смеси галогенидов бора с водородом, и выход диборана не превышал 6%. Херд [7] предложил получать диборан восстановлением галогенидов бора водородом в присутствии металлов и металлических гидридов при повышенных температурах, в результате чего также получается трудно разделяемая смесь с относительно невысоким содержанием диборана. В 1947 г. Шлезингер с сотрудниками [8] использовали для получения диборана реакцию алюмогидрида лития с треххлористым бором.

С целью получения диборана нами в конце 1949 г. было проведено систематическое изучение реакции восстановления простейших неорганических соединений бора гидридом лития: галогенидов, сульфидов, борофторидов щелочных металлов и др. Было найдено, что со всеми этими веществами, кроме трехфтористого бора в виде эфирного раствора, гидрид лития реагирует со вспышкой и выделением элементарного бора. С разбавленным эфирным раствором трехфтористого бора гидрид лития при комнатной температуре выделяет диборан после значительного индукционного периода, с эфиратом же трехфтористого бора (жидкость с т. кип. 126°) реакция наступает немедленно. Выделяющееся газообразное вещество является практически чистым дибораном, не содержащим никаких иных примесей кроме паров эфира. Однако реакция оказалась очень капризной, выход колебался в пределах 20—60% и для получения устойчивого выхода диборана потребовалось проведение систематической работы.

Со времени начала нашей работы опубликован ряд патентов и статей, посвященных получению диборана реакцией трехфтористого бора с гидридом лития в эфирной среде. В 1951 г. опубликованы два патента на приготовление диборана нагреванием смеси гидрида лития с фторидом бора в эфире с отгонкой диборана [9, 10]. В работе Шапиро с сотрудниками [11] в 1952 г. описывается способ приготовления диборана реакцией эфирата трехфтористого бора с алюмогидридом лития, в работе Эллиота, Больдебука и Ределя [12] — реакцией гидрида лития с эфиратом трехфтористого бора. В последней работе проведено большое количество опы-

тов при различных условиях и результаты их рассмотрения с точки зрения возможности двух реакций:

$$6\,LiH + 2BF_3 \xrightarrow{\text{промотор}} B_2H_6 + 6\,LiF. \quad (1)$$

$$6\,LiH + 8\,BF_3 \rightarrow B_2H_6 + 6\,LiBF_4. \quad (2)$$

При достаточном количестве промотора реакция идет по стадиям:

$$6LiH + 1{,}5BF_3 \xrightarrow{\text{промотор}} 1{,}5LiBH_4 + 4{,}5LiF;$$

$$1{,}5\,LiBH_4 + 0{,}5\,BF_3 \rightarrow B_2H_6 + 1{,}5\,LiF.$$

Авторы указывают на большую сложность реакции и отмечают, что наличие растворимого в эфире активатора [$LiBH_4$ или $LiBH(OCH_3)_3$] ведет к преимущественному превращению в $LiBH_4$; в отсутствие же активатора реакция идет в сторону образования B_2H_6 и $LiBF_4$. Высокие давления и наличие среды тетрагидрофурана, хорошо растворяющего диборан [13], способствуют образованию борогидрида лития. В работе особенно подчеркивается неустойчивость выхода реакции. В работе Шлезингера и сотр. [14] указывается, что эфират трехфтористого бора реагирует с гидридом лития по уравнению [1] со скоростью, зависящей от измельчения гидрида лития, и в качестве максимальных указываются выходы реакции, относительно бора, не превышающие 40—60%. В качестве промежуточных стадий в работе Шлезингера указываются стадии:

$$3\,LiH + 3\,BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightarrow 3\,LiBHF_3 + 3\,(C_2H_5)_2O;$$

$$3\,LiBHF_3 + BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \rightarrow \frac{1}{2}\,B_2H_6 + 3\,LiBF_4 + (C_2H_5)_2O.$$

В работе отмечается, что последовательные добавки эфирата реагируют все менее энергично, несмотря на присутствие в реакционной смеси избытка гидрида лития. Авторы считают эту реакцию трудной и неколичественной и отдают предпочтение реакции фторида бора с триметоксиборогидридом $NaBH(OCH_3)_3$, обеспечивающей более устойчивые выходы диборана. Таким образом, во всех опубликованных работах отмечается сложность реакции и неустойчивость выхода диборана, что делает интересным опубликование наших данных по изучению реакции трехфтористого бора с гидридом лития, проверенных на большом количестве опытов в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Гидрид лития LiH, применялся технический в виде плавленой кристаллической массы, с содержанием 90—98% LiH. Гидрид лития по возможности тонко растирался в ступке, просеивался и сразу же вводился в реакцию. Использование порошкообразного гидрида, сохранявшегося длительное время, приводит к большому индукционному периоду с последующим бурным протеканием реакции.

Трехфтористый бор BF_3 получался реакцией борного ангидрида с борофторидом калия и концентрированной серной кислотой [15]. Для удаления примесей фтористого водорода и водяных паров газ пропускался через ловушку с концентрированной серной кислотой, насыщенной на холоду борным ангидридом.

Эфират трехфтористого бора $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ получался насыщением абсолютного эфира трехфтористым бором с последующей перегонкой при атмосферном давлении; т. кип. 126°. Эфират при стоянии темнеет; в реакцию следует брать свежеперегнанный продукт.

Диэтиловый эфир сначала сушился прокаленным хлористым кальцием, затем перегонялся и длительно выдерживался над металлическим натрием.

Исследование твердых продуктов реакции. После проведения реакции, связанной с удалением газообразного диборана, и отгонки эфира в реакционном сосуде остается белый осадок; определение состава его необходимо для точного определения выхода реакции в отношении использования исходных веществ.

Проба на присутствие $LiBH_4$ проводилась прибавлением к небольшому количеству эфирной вытяжки осадка 3—4 капель воды или разбавленной кислоты. В случае наличия $LiBH_4$ наблюдалось энергичное выделение водорода. Борогидрид лития количественно выделяется из послереакционного осадка многократным промыванием эфиром на стеклянной воронке с пористым дном, фильтрованием под давлением сухого азота, удалением эфира из фильтрата под атмосферным давлением и сушкой продукта под вакуумом при 90—100°. Содержание активного водорода в борогидриде лития определяется разложением образца слабокислым раствором соли никеля [16].

Для определения присутствия $LiBF_4$ раствор небольшой части осадка в воде после нейтрализации соляной кислотой в присутствии метилоранжа сливался с концентрированным раствором хлористого кальция. При наличии $LiBF_4$ тотчас появлялось, согласно реакции

$$LiBF_4 + 2\,CaCl_2 + 3H_2O \rightarrow 2CaF_2 + H_3BO_3 + LiCl + 3HCl,$$

розовое окрашивание, которое при нагревании раствора переходит в ярко-красное с одновременным образованием осадка CaF_2.

Для количественного определения $LiBF_4$ навеска осадка 0,2—0,3 *г* растворялась в минимальном количестве воды, раствор усреднялся по метилоранжу, к нему добавлялся крепкий нейтральный раствор хлористого кальция, раствор доводился почти до кипения и выдерживался в течение 10—15 *мин*. Горячий раствор титровался 0,1 *N* NaOH почти до нейтральной точки, затем снова нагревался почти до кипения и опять титровался. Нагревание и титрование продолжались до тех пор, пока на нейтрализацию раствора не будет идти 1—2 *мл* щелочи. После этого раствор еще кипятился в течение 30 *мин*, охлаждался до комнатной температуры и титровался окончательно. К этому моменту гидролиз BF_4^- иона проходит практически полностью [17]. Расчет борофторида лития проводится на основе вышеприведенного уравнения.

Определение не вступившего в реакцию гидрида лития в осадке проводилось после удаления борогидрида лития отмывкой эфиром и удаления последнего сушкой под вакуумом. Навеска 0,02—0,03 *г* разлагалась водой, и выделяющийся водород собирался в газовой бюретке. После приведения к нормальным условиям рассчитывается содержание LiH в осадке.

Определение бора проводилось в растворе после определения иона BF_4^- и отфильтровывания осадка фтористого кальция. Раствор доводится в мерной колбе до 250 *мл*. К аликвотной пробе после усреднения по метиловому красному прибавлялся маннит, 0.5 *мл* раствора фенолфталеина и проводилось титрование 0,1 *N* раствором NaOH.

Для определения общего содержания фтора осадок CaF_2 после определения фтора, связанного в виде $LiBF_4$, отфильтровывался, тщательно промывался водой и вместе с фильтром помещался в платиновый тигель. После высушивания и прокаливания при 500—600° осадок взвешивался и проводился пересчет на содержание фтора.

Литий определялся весовым путем в виде Li_2SO_4 после предварительного удаления бора в виде борнометилового эфира и фтора многократным выпариванием досуха с серной кислотой и добавками метилового спирта.

Опыты со стехиометрическим отношением и избытком одного из реагентов. Для получения диборана в первой серии опытов (табл. 1) служила трехгорлая колба, снабженная механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, приспособлением для забрасывания гид-

рида лития и мощным обратным холодильником, свободный конец которого соединялся с ловушками, охлаждаемыми твердой двуокисью углерода, для улавливания паров эфира. Для определения выхода диборана в этих опытах выделяющийся газ поглощался 20—30%-ным раствором едкого кали с последующим определением в растворе после подкисления борной кислоты [18, 19], по содержанию которой определялся выход диборана. В тех опытах, когда диборан выделялся как таковой, для полного удаления паров эфира он сначала проходил через ловушки с концентрированной серной кислотой, затем через ловушки, охлаждаемые твердой углекислотой в ацетоне, и собирался в приемниках, погруженных в жидкий азот. В этих опытах воздух из установки предварительно вытеснялся сухим водородом.

В некоторых опытах к эфирату трехфтористого бора присыпался порошок гидрида лития [опыты 1 и 3]; в большинстве опытов в реактор после вытеснения воздуха сухим водородом или азотом помещалось все необходимое для реакции количество тонко растертого гидрида лития, и к взвеси его в минимальном количестве эфира быстро приливалась $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ часть рассчитанного для реакции по уравнению (1) количества эфирата. При этом температура смеси поднималась до 40°, смесь вскипала и тотчас же начиналось выделение диборана. Далее постепенно прибавлялся оставшийся эфират. Образующийся диборан выносился током сухого водорода или азота.

Рассмотрение данных табл. 1, где приводятся условия проведения и результаты опытов со стехиометрическим отношением реагентов (ур. 1), избытком гидрида лития и с избытком трехфтористого бора, позволяет наметить ряд закономерностей. Значительное разбавление эфирата трехфтористого бора эфиром (опыт 1) замедляет наступление реакции, в то же время добавление небольших количеств эфира к гидриду лития в начале и в ходе реакции облегчает размешивание смеси и выделение диборана. Наилучшие выходы диборана по бору достигаются при ведении реакции с избытком гидрида лития от 25% и выше. Значительный избыток эфирата понижает выход диборана относительно бора до 20% (опыт 13) и в то же время, несмотря на относительный избыток эфирата, значительная часть гидрида лития (до 50% и выше) не вступает в реакцию. Повидимому, это связано с тем, что частицы гидрида обволакиваются твердыми продуктами реакции, сначала фтористым литием, а затем борофторидом лития, что делает их не способными к дальнейшему взаимодействию с эфиратом. Поэтому для лучшего использования бора следует брать избыток гидрида лития по сравнению с требуемым количеством по уравнению (1).

Опыты получения диборана с добавкой к реакционной смеси небольших количеств борогидрида лития, алюмогидрида лития, гидрида натрия и борнометилового эфира показали, что большой активностью обладает борогидрид лития и в меньшей степени — борнометиловый эфир. Добавка даже небольших количеств борогидрида лития вызывает начало реакции и позволяет избежать заметного индукционного периода.

Влияние температуры следует из сравнения отдельных опытов. В опыте 2, например, было взято 12,7 *г* (0,09 *мол*) $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и 4,55 *г* (0,57 *мол*) LiH при отношении $BF_3 : LiH = 1 : 6$ и из фильтрата при проведении реакции при 18° было выделено 2,6 *г* эфирата борогидрида лития. Проведение реакции при том же отношении реагентов при температуре кипения эфира показывает полное отсутствие борогидрида лития в эфирном слое. В то же время, на холоду (опыт 15), образование диборана сводится к минимуму и реакция идет преимущественно в сторону образования борогидрида лития.

Сравнение опытов 4 и 5 показывает влияние порядка добавления реагентов: ведение реакции при чередовании добавок эфирата и гидрида улуч-

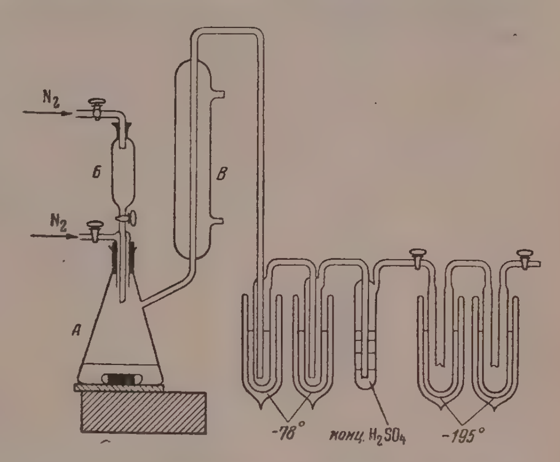
Таблица 1

Опыты получения диборана при различных отношениях $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и LiH

Опыты	Взято в г: LiH	Взято в г: BF_3	$\frac{BF_3}{LiH}$	Выход B_2H_6: в % относительно BF_3 (ур. 1)	Выход B_2H_6: в % относительно LiH	Выход $LiBH_4$ в % относительно BF_3	Выход $LiBF_4$ в % относительно BF_3	Порядок ведения реакции
1	4,2	21,8	1 : 3,5	49	43,5	Не определялся	Не определялся	Эфират сильно разбавлен эфиром. Большой индукционный период. Гидрид добавляется к эфирату BF_3.
2	4,55	12,7	1 : 6,3	53	40	30,7	»	Эфират разбавлен 25 *мл* эфира. Весь гидрид добавлен сразу.
3	2,4	14,0	1 : 3	19,7	23,79	Нет	»	Гидрид добавляется к неразбавленному эфирату BF_3.
4	5,1	28,36	1 : 3,2	25	22,6	3,83	»	То же.
5	2,7	11,22	1 : 4,2	43,4	30,5	Нет	»	Постепенное добавление гидрида и эфирата. Смесь стояла 24 *ч*; в процессе реакции добавлено 20 *мл* эфира.
6	3,2	18,7	1 : 3	28,9	27,7	»	»	То же.
7	7,5	42,6	1 : 3,1	39,1	33	»	»	К эфирату постепенно присыпался гидрид; смесь периодически подогревалась.
8	22	118	1 : 3,3	46,5	42,2	»	»	Эфират добавлялся в два приема; гидрид добавлялся постепенно.
9	13	71	1 : 3,2	44,4	41,1	»	40	То же.
10	12	71	1 : 3	42,9	42,9	»	44,6	Постепенное переменное добавление эфира и гидрида.
11	10	42,6	1 : 4,1	58,72	42,30	Не определялся	Не определялся	То же.
12	7,5	42,6	1 : 3	47,53	47,53	»	»	К взвеси LiH в 30 *мл* эфира постепенно прикапывается эфират.
13	2,7	28,24	1 : 1,7	22,46	30,5	Нет	61,24	То же.
14	1,2	28,24	4 : 3	23,02	62,1	»	46,13	» »
15	5,0	14,12	1 : 6	Не определялся		15,2	Не определялся	Реакция проводилась при 0°; эфират медленно добавлялся к взвеси гидрида в 10 *мл* эфира.
16	6,7	28,4	1 : 4,1	63	45,0	22,7	Следы	К взвеси гидрида в 60 *мл* эфира при 15° медленно приливался эфират BF_3.

шает выход диборана, но постепенное добавление эфирата ко всему количеству гидрида, взвешенного в эфире (опыт 16), дает наилучшие выходы диборана.

Опыты с избытком эфирата трехфтористого бора *. Следующая серия опытов, сопровождаемых балансовыми расчетами, была поставлена на основе анализа данных опытов первой серии (табл. 1) с целью улучшения выхода диборана как в отношении бора, так и гидрида лития. Последнее очень существенно, так как избыток гидрида в послереакционном осадке трудно использовать или регенерировать, в то время как непрореагировавший фторид бора может быть регенерирован отгонкой при прокаливании осадка. В последующих опытах применялась установка, состоящая из реактора с магнитной мешалкой *A* (фиг. 1), снабженного капельной воронкой *Б*, трубкой с краном, подводящей азот, и обратным холодильником *B*, соединенным с ловушками. К взвеси всего необходимого для реакции гидрида лития в небольшом количестве эфира быстро приливалась $\frac{1}{4}-\frac{1}{6}$ часть вводимого в реакцию эфирата. Затем равномерный ток выделявшегося диборана поддерживался прибавлением новых порций эфирата. В этих опытах выделяющийся диборан связывался пропусканием в сухой пиридин с образованием комплекса $C_5H_5N \cdot BH_3$ [20], с последующим определением содержания активного водорода в пиридиновом растворе.



Фиг. 1. Лабораторная установка для получения диборана

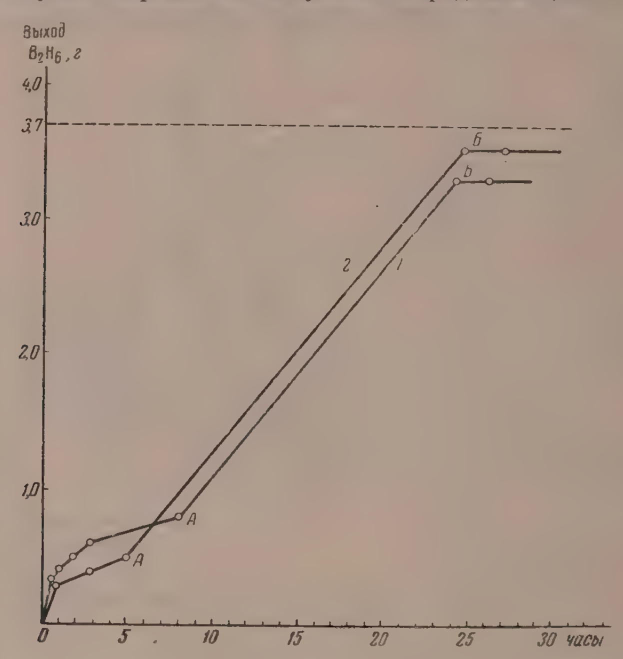
В табл. 2 (см. стр. 910) приведены исходные вещества и результаты некоторых опытов этой серии. Для опытов 3 и 4 сняты кривые выделения диборана во времени (фиг. 2). Для характеристики метода работы ниже приводится описание одного из опытов этой серии. В большинстве опытов исследовались не только газообразные, но и твердые продукты реакции, что позволило привести реальные уравнения реакции (последняя графа табл. 2).

Эти уравнения получены умножением числа молей гидрида лития и эфирата трехфтористого бора, введенных в реакцию, на множитель, приводящий число молей гидрида лития к цифре 6, что позволяет сравнить эти уравнения с уравнением (1). Поскольку во всех опытах борогидрид лития не был обнаружен и использование гидрида лития было почти полным, мы считали выход диборана почти количественным. Это удовлетворительно совпадает с данными определения выхода диборана, если ввести поправку на неизбежную утечку, за исключением опыта 1, при проведении которого имела место значительная потеря диборана.

Описание опыта 4 (табл. 2). К взвеси 6,4 *г* (0,8 *мол*) гидрида лития в 15 *мл* абсолютного эфира быстро прибавляется 21,3 *г* эфирата трехфтористого бора при размешивании смеси электромагнитной мешалкой. Остальное количество эфирата добавляется постепенно таким образом,

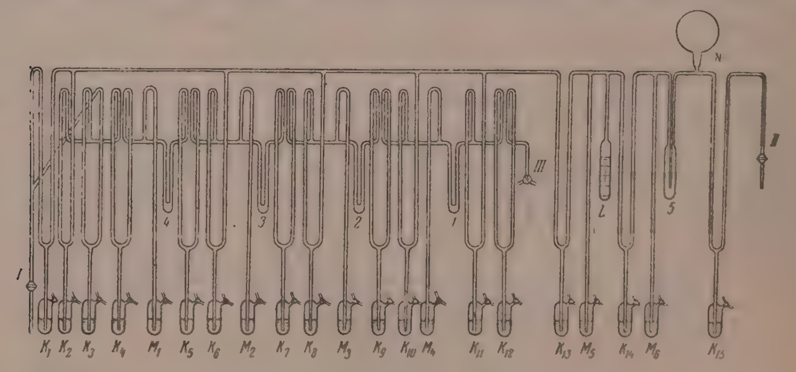
* Избыток эфирата следует понимать по отношению к стехиометрии уравнения (1).

чтобы поддерживалось равномерное выделение диборана. Всего было прибавлено 42,3 *г* (0,30 *мол*) эфирата. Дальнейшее добавление эфирата не приводило к выделению диборана. По мере надобности к реакционной смеси прибавлялся эфир (по 15 *мл*, три раза). Выделяющийся диборан поглощался сухим пиридином. Ловушки с пиридином для поглощения



Фиг. 2. Выделение диборана во времени: *1* — опыт 3; *2* — опыт 4

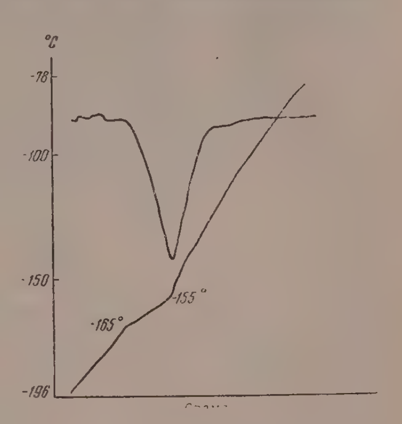
диборана периодически менялись с тем, чтобы проследить выделение диборана во времени (фиг. 2). Выход диборана относительно эфирата трехфтористого бора (по уравнению 1) составил 83,4% и относительно гидрида лития — 94,6%. Другие опыты этой серии проводились аналогично.



Фиг. 3. Схема вакуумной установки для рафинирования и определения физических констант диборана

Таким образом, описанным режимом ведения реакции можно использовать весь вводимый в реакцию гидрид лития, не снижая заметно выхода диборана по бору.

Определение чистоты диборана. Получаемый данной реакцией диборан содержит в качестве примеси только пары эфира. Реакция на фтор для растворов в ловушках с водой после поглощения диборана с насыщенным раствором хлористого кальция неизменно давала отрицательный результат. Пропускание диборана через ловушки с концентрированной серной кислотой и ловушки, охлаждаемые смесью твердой углекислоты с ацетоном (—78°), освобождает его от паров эфира. Для установления чистоты диборана проводилась разгонка его методом фракционированной конденсации и определения физических констант. Разгонка и определение физических констант диборана проводились в специальной вакуумной аппаратуре (фиг. 3), построенной на принципах, рекомендуемых Штоком [4], где диборан соприкасался только со стеклом и ртутью. При разгонке выяснилось, что газ состоит лишь из одной фракции, собирающейся при температуре —170° в виде белой кристаллической массы.



Фиг. 4. Кривая нагревания диборана

Для характеристики вещества определялись упругость пара и температура плавления. Упругость пара, определенная по методике Штока [4], с измерением температуры газовым (этиленовым) термометром, при —119° (температура плавления диэтилового эфира), составляет 166,5 *мм*, в то время, как, по данным Штока, при той же температуре упругость равна 167,5—168 *мм*. Кривые нагревания образцов диборана в интервале от —195 до —100° (фиг. 4) показывают только остановку, отвечающую эндотермическому процессу плавления, начало которого находится как для «сырого», так и для тщательно разогнанного диборана при —165° (по Штоку —165,5°). Таким образом, получаемый описанной методикой диборан является практически индивидуальным веществом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Недостатком получения диборана реакцией эфирата трехфтористого бора с гидридом лития является неустойчивость его выхода, колеблющегося от 20 до 90% относительно бора в, казалось бы, совершенно близких условиях. Иногда реакция имеет большой индукционный период и затем протекает с неконтролируемой скоростью. Среди причин такого резкого колебания выхода, прежде всего, можно указать на влияние присутствия влаги в эфире, ведущей к образованию пленки окислов на частицах гидрида лития. Поэтому к качеству эфира и гидрида лития должны предъявляться жесткие требования. Проведя несколько серий опытов с полным анализом газообразной, жидкой и твердой фаз, мы могли выявить и другие факторы, влияющие на выход диборана. Как показало наше исследование, реакция гидрида лития с эфиратом трехфтористого бора не может быть описана каким-либо одним уравнением, но представляет собой ряд параллельно идущих реакций с последовательными стадиями.

Кроме реакций, описываемых уравнениями 1 и 2, если не считать промежуточных стадий, возможны еще реакции:

$$4\,LiH + BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \rightarrow LiBH_4 + 3\,LiF. \qquad (3)$$

$$BF_3 + LiF = LiBF_4. \qquad (4)$$

$$BF_3 + 3\,LiBH_4 = B_2H_6 + 3\,LiF. \qquad (5)$$

Таблица 2

Опыты с избытком эфирата трехфтористого бора

Опыты	Взято в г			Выход диборана		Выход		Уравнение реакции
	$BF_3(C_2H_5)_2O$	LiH	$\frac{BF_3}{LiH}$	в % относительно бора	в % относительно гидрида	$LiBH_4$ в % относительно бора	$LiBF_4$ в % относительно бора	
1	46,15 (0,325)	6,4 (0,8)	1 : 2,45	53,1	65,3	Нет	18,0	$6LiH + 2,44BF_3\cdot(C_2H_5)_2O \rightarrow B_2H_6 + 0,44LiBF_4 + 5,56LiF + 2,44(C_2H_5)_2O$
2	49,7 (0,35)	5,4 (0,675)	1 : 2	60,82	96,34	Нет	37,5	$6LiH + 3,2BF_3(C_2H_5)_2O \rightarrow B_2H_6 + 4,8LiF + 1,2LiBF_4 + 3,2(C_2H_5)_2O$
3	60,3 (0,425)	6,4 (0,8)	1 : 2	57,0	88,1	Нет	37,5	То же
4	42,3 (0,30)	6,4 (0,8)	1 : 2,7	83,45	94,6	Нет	11,1	$6LiH + 2,25BF_3(C_2H_5)_2O \rightarrow B_2H_6 + 5,75LiF + 0,25LiBF_4 + 2,25\cdot(C_2H_5)_2O$

Превращение трехфтористого бора идет по трем направлениям: образования диборана, борогидрида лития и борофторида лития. Учитывая растворимость в эфире [12] получающихся соединений: B_2H_6 — 1,1 *г*/100 *г*, $LiBF_4$ — 1,9 *г*/100 *г*, $LiBH_4$ — 3,0 *г*/100 *г*, LiF — 0,05 *г*/100 *г* и наши опыты, подтверждающие, что в газообразной фазе содержится только диборан, можно полагать, что в твердой фазе, после отгонки эфира, могут присутствовать, наряду с избытком непрореагировавшего гидрида лития, фтористый литий и борсодержащие соединения: борофторид лития и борогидрид лития. В зависимости от температуры, разбавления эфиром, соотношения и порядка добавления исходных веществ, реакцию можно направить в сторону большего или меньшего относительного выхода диборана.

Проведение реакции при комнатной температуре и относительном избытке гидрида лития связано с разогреванием смеси до 25—35° и ведет к преимущественному образованию диборана; борогидрид лития при этих условиях не накапливается в эфирном растворе. Однако при этом значительная часть бора остается в твердом осадке в виде $LiBF_4$ и гидрид лития используется не полностью. В случае значительного избытка трехфтористого бора не только снижается выход относительного бора, но он снижается и по отношению к использованию гидрида лития. Несравненно лучшим оказывается режим, осуществленный во второй серии опытов (табл. 2) при отношении трехфтористого бора к гидриду лития, большем стехиометрии уравнения (1), и постепенном добавлении эфирата трехфтористого бора ко всей порции гидрида лития при интенсивном перемешивании. При этом в итоге реакции не образуется борогидрида лития, и выход диборана повышается как в отношении использования бора, так и гидрида лития. При описанных условиях реакция протекает не по уравнению (1) и не по уравнению (2), а по уравнению, в котором число молей эфирата фторида бора колеблется в пределах 2,25—2,8.

Кривые выделения диборана во времени имеют ярко выраженную точку перегиба A (фиг. 2). Это показывает, что реакция при постепенном добавлении эфирата протекает в две стадии. При первой стадии, характеризующейся большим избытком гидрида лития, сравнительно медленное выделение диборана связано с накоплением промежуточных активных продуктов реакции, возможно и борогидрида лития, без заметного образования борофторида лития. Вторая стадия заключается во взаимодействии новых порций эфирата с оставшимся гидридом лития и с накопившимися промежуточными активными продуктами реакции, в том числе и с борогидридом лития. На этой стадии реакции получается бо́льшая часть диборана, что отвечает резкому подъему кривой выделения диборана (фиг. 2).

Реакция на обеих стадиях имеет, вероятно, ступенчатый механизм с образованием промежуточных соединений $LiHBF_3$, $LiBH_2F_2$, $LiBH_3F$. Последние два соединения могут выделять диборан, так как в их молекулах имеется как бы готовая группа борина BH_3:

$$2\,LiBH_3F \rightarrow B_2H_6 + 2\,LiF$$

или

$$2LiBH_3F + 2BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \rightarrow B_2H_6 + 2LiBF_4,$$

$$3\,LiBH_4 + BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \rightarrow 2\,B_2H_6 + 3\,LiF.$$

Параллельно с этим, особенно на первой стадии, имеет место реакция диборана с избыточным гидридом лития

$$2\,LiH + B_2H_6 \rightarrow 2\,LiBH_4$$

и в то же время, в случае избытка фторида бора, реакция (4). Кроме того, на начальной стадии реакции, когда температура реакционной смеси поднимается до 40°, возможны реакции диспропорционирования промежуточных продуктов восстановления:

$$2\,LiHBF_3 \rightarrow LiBH_2F_2 + LiBF_4;$$

$$3\,LiBH_2F_2 \rightarrow B_2H_6 + LiBF_4 + 2\,LiF;$$

$$4\,LiBHF_3 \rightarrow LiBH_4 + 3\,LiBF_4 \text{ и так далее.}$$

Приведенные реакции в какой-то мере дают представление о сложности изучаемой реакции.

Из приведенного рассмотрения можно сделать вывод, что для получения максимальных выходов диборана реакцию следует вести на начальной стадии в условиях избытка гидрида лития и в то же время для лучшего использования гидрида брать количество эфирата трехфтористого бора большее, чем отвечает стехиометрии уравнения (1). Это достигается режимом проведения реакции, отвечающим условиям проведения опыта 4 (табл. 2). Описание опыта вместе с тем является прописью, обеспечивающей получение диборана индивидуальной чистоты с практически количественным и устойчивым выходом по отношению к гидриду литию и вошедшему в реакцию эфирату трехфтористого бора.

ВЫВОДЫ

1. Реакция гидрида лития с эфиратом трехфтористого бора имеет сложный механизм, включающий, повидимому, ряд параллельно и последовательно идущих превращений, с образованием в качестве конечных борсодержащих веществ диборана, борогидрида и борофторида лития. На выход диборана оказывают влияние температура реакции, соотношение исходных веществ, интенсивность перемешивания реакционной смеси и порядок прибавления реагентов.

2. Почти количественный выход диборана относительно обоих реагентов достигается ведением реакции в условиях повышенной температуры (25—30°) на начальной ее стадии, соотношения $BF_3 : LiH = 1 : 2{,}4 - 2{,}8$ и при постепенном добавлении эфирата фторида бора к гидриду лития при непрерывном размешивании.

3. Изученная реакция является наиболее простым и экономичным методом получения диборана индивидуальной чистоты в лабораторных условиях и открывает широкие возможности дальнейшего изучения химии бороводородов и их производных.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
5.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, K. Friederici, Ber. **46**, 1959 (1913).
2. A. Stock, K. Friederici, O. Preiss, Ber. **46**, 3353 (1913).
3. A. Stock, E. Kuss, Ber. **56**, 789 (1923).
4. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, N. Y., 1933.
5. W. J. Schlesinger, A. Burg, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4321 (1931).
6. A. Stock, W. Sütterlin, Ber. **67B**, 407 (1934).
7. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **71**, 20 (1949).
8. A. E. Finholt, A. C. Burg, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).
9. Ам. пат. 2644472, Off. Gaz. U. S. Pat. Office 6/III, **644**, № 1, 259, (1951); C. A. 4511 (1951).
10. Ам. пат. 2543511, Off. Gaz. U. S. Pat. Office 27/IV, 643, № 4, 1272 (1951); C. A. 4510 (1951).
11. J. Schapiro, H. J. Weiss, M. Schmith, J. Am. Chem. Soc. **74**, 901 (1952).
12. J. R. Elliott, E. M. Boldebuck, G. F. Roedel, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5047 (1952).
13. J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5211 (1952).
14. H. J. Schlesinger, H. C. Brown, J. R. Gilbreath, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **75**, 195 (1953).
15. Inorganic Synteses 1, 21 (1939).
16. В. И. Михеева и Е. М. Феднева, ДАН **101**, 99 (1955).
17. И. Г. Рысс, ЖОХ **16**, 531 (1946).
18. A. Stock, E. Kuss, Ber. **47**, 810 (1914).
19. В. И. Михеева и В. Ю. Сурс, ДАН **53**, 67 (1953).
20. H. C. Brown, H. J. Schlesinger, S. Z. Cardon, J. Am. Chem. Soc. **64**, 325 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН, Н. В. БОРУНОВА
и А. Е. АГРОНОМОВ

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЗАКТИВИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРАМИ ВОДЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Вода — одна из наиболее часто встречающихся примесей в каталитических процессах восстановления и гидрирования, она образуется при восстановлении окисей металлов и кислородсодержащих органических соединений. Вода является компонентом реакций конверсии углеводородов и окиси углерода; она применяется в качестве растворителя и разбавителя. Однако действие паров воды на никелевые катализаторы гидрирования недостаточно исследовано.

Цуцуми с сотрудниками [1] отмечает, что небольшие количества воды сильно снижают активность никелевого катализатора в реакции гидрирования жиров. Словохотова и Иванов [2] нашли, что скорость дегидрирования циклогексана при 250—300° на никельглиноземном катализаторе в присутствии паров воды снижается в 5 раз. Арнольд и Атвуд [3] указывают, что никель, отложенный на сложной смеси окисей, мало устойчив в процессе конверсии углеводородов водяным паром.

Исследуя свойства никелевых катализаторов, приготовленных восстановлением водородом под давлением до 500 *атм*, мы пришли к заключению, что причиной их низкой активности является наличие паров воды в сфере реакции восстановления. В связи с этим в данной работе изучалось влияние паров воды, заведомо введенных в зону восстановления закиси никеля водородом, под давлением. Оказалось, что пары воды под давлением вызывают глубокое необратимое изменение компонентов катализатора — их рекристаллизацию. Полученные результаты позволили с новой точки зрения подойти к вопросу о механизме дезактивирования металлических катализаторов парами воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика опыта

Катализаторы готовились совместным осаждением из смеси молярных растворов азотнокислых солей 30%-ной гидроокисью натрия. После разложения состав смеси окисей соответствовал 35% NiO и 65% Al_2O_3 (или 65% MgO).

Восстановленный катализатор или закись никеля на носителе помещались в стаканчик из нержавеющей стали и обрабатывались в течение 5 *ч* при 350° смесью паров воды (100 *атм*) с водородом (700 *атм*) в специальном реакторе высокого давления. После извлечения из остывшего реактора обработанная масса восстанавливалась электролитическим водородом при 350° и нормальном давлении. Активность катализатора характеризовалась степенью гидрирования бензола (при 120° и объемной скорости 0,3 $ч^{-1}$) или степенью дегидрирования циклогексана (при 300° и объемной скорости 0,3 $ч^{-1}$) на установке проточного типа. Степень гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана определялась рефрактометрически [4].

Влияние смеси паров воды с водородом под давлением на активность никельглиноземного катализатора

Опыты 1 и 2 были проведены с промышленным никельглиноземным катализатором, содержавшим 50% никеля. Над этим катализатором бензол гидрировался при 120° на 97%. Из табл. 1 видно, что после обработки смесью паров воды с водородом степень гидрирования бензола составила всего лишь 14,4%. Затем катализатор восстанавливался водородом в течение 5 *ч* при 350° и нормальном давлении. При этом активность его значительно возросла: степень гидрирования бензола была 56,2%. После повторного восстановления в течение 6 *ч* водородом в тех же условиях активность восстановленного катализатора, почти полностью восстанавливалась. Таким образом, активность восстановленного катализатора, дезактивированного парами воды, удается регенерировать. Однако для этого требуется достаточно длительная обработка дезактивированного катализатора водородом.

Таблица 1

Влияние обработки смесью паров воды с водородом под давлением на активность никельглиноземного катализатора

Условия обработки: давление водорода 700 *атм*; давление паров воды 100 *атм*; продолжительность 5 *ч*; температура 350°

Опыты	Образцы $Ni-Al_2O_3$	Длительность восстановления водородом* в часах	Степень гидрирования бензола в %
1	Необработанный	6	97,4
2	Обработанный .	—	14,4
		5	56,2
		6	94,0

* При 350° и нормальном давлении.

Влияние обработки закиси никеля на носителе смесью паров воды с водородом под давлением

Закись никеля на носителе обрабатывалась в течение 5 *ч* при 350° смесью паров воды с водородом. Из табл. 2 видно, что после такой обработки образца № 7 закиси никеля на окиси алюминия и последующего восстановления водородом в течение 5 *ч* при 350° и нормальном давлении получается почти совершенно неактивный катализатор: степень гидрирования бензола при 120° составляет всего лишь 6,4%. После повторного восстановления водородом в течение 8 *ч* активность катализатора не увеличилась. После третьего восстановления водородом в течение 8 *ч* катализатор также остался мало активным: степень гидрирования бензола при 180° была 9,5% (опыт 4). С катализатором, приготовленным из этого же образца, не подвергнутого обработке парами воды, степень гидрирования бензола составляла 91,6%, а степень дегидрирования циклогексана 63% (опыт 3).

Сходные результаты были получены с образцом № 8. Катализатор, приготовленный из этого образца, не подвергавшегося действию паров воды, был весьма активен: степень гидрирования бензола составляла 98,8%, а степень дегидрирования циклогексана 78,8%. Из образца, обработанного смесью паров воды и водорода под давлением при 350°, после восстановления водородом при обычном давлении и 350° был получен неактивный катализатор: степень гидрирования бензола при 120° равна 1,2%. После повторного восстановления водородом при обычном давлении и 350° в течение 8 *ч*, а затем еще в течение 5 *ч* при 425° он также остался практически неактивным (опыты 5 и 6).

Подобные же результаты были получены при приготовлении катализатора из закиси никеля на окиси магния, обработанной смесью паров

Таблица 2

Влияние обработки закиси никеля на носителе смесью паров воды с водородом под давлением*

Условия обработки: давление водорода 700 *атм*; давление паров воды 100 *атм*; продолжительность 5 *ч*; температура 350°

Опыты	Образцы		Длительность восстановления водородом ** в часах	Температура в °C	Степень гидрирования бензола в %
	состав	обработка			
3	$NiO-Al_2O_3$	Необработанный	3	120	91,6
4	№ 7	Обработанный	5	120	6,4
			13	120	6,0
			21	180	9,5
5	$NiO-Al_2O_3$	Необработанный	1,5	120	98,8
6	№ 8	Обработанный	5	120	1,2
			13	180	0,8
			18***	180	1,2
7***	NiO—MgO	Необработанный	10	120	91,6
8	№ 2	Обработанный	5	120	0,2
			—	180	8,8
			13	180	19,0

* Катализаторы, полученные из необработанных образцов, дегидрировали циклогексан при 300°: № 7 на 63%, № 8 на 78,8%, № 2 на 46,4%.

** При 350° и нормальном давлении.

*** Последние 5 *ч* восстановление проводилось при 425°.

воды с водородом под давлением. После восстановления водородом в течение 5 *ч* при 350° и обычном давлении был получен неактивный катализатор: степень гидрирования бензола составляла 0,2% при 120° и 8,8% при 180°. После повторного восстановления водородом в течение 8 *ч* в аналогичных условиях степень гидрирования бензола достигла 19%. Ката-

Таблица 3

Влияние обработки закиси никеля на носителе смесью паров воды с азотом под давлением

Условия обработки: давление азота 700 *атм*; давление паров воды 100 *атм*; продолжительность 5 *ч*; температура 350°

Опыты	Образцы		Длительность восстановления водородом * в часах	Температура в °C	Степень гидрирования бензола в %
	состав	обработка			
3	$NiO-Al_2O_3$	Необработанный	3	120	91,6
9	№ 7	Обработанный	5	120	20,8
7	NiO—MgO	Необработанный	10	120	91,6
10	№ 2	Обработанный	5	120	1,2
			13	180	50,0
			21	180	59,0

* При 350° и нормальном давлении.

лизатор, приготовленный из этого же образца закиси никеля на окиси магния, не подвергнутого действию паров воды, гидрировал бензол на 91,6% и дегидрировал циклогексан на 46,4% (опыты 7 и 8).

Результаты, полученные с тремя образцами закиси никеля на окиси алюминия или магния, показывают, что в процессе восстановления водородом под давлением в присутствии паров воды закись никеля на носителе претерпевает необратимое изменение. После восстановления водородом в течение 13—21 *ч* при 350° и обычном давлении из закиси никеля не удается получить активный катализатор.

Аналогичные результаты были получены при обработке закиси никеля на носителях смесью паров воды с азотом под давлением. Однако после обработки азотом из них получались несколько более активные катализаторы, чем из образцов, обработанных смесью паров воды с водородом (опыты 9—10) (табл. 3).

Влияние обработки парами воды закиси никеля на окиси алюминия

С целью выяснения влияния обработки закиси никеля парами воды в отсутствие водорода или азота была проведена серия опытов по следующей методике. Закись никеля на окиси алюминия вместе с определенным объемом дестиллированной воды нагревалась в автоклаве. Температура измерялась при помощи термопары, вставленной в карман автоклава. По окончании опыта выгруженная масса подсушивалась при 100°, формовалась и восстанавливалась водородом при 350°. Затем испытывалась активность катализатора в реакциях гидрирования бензола или дегидрирования циклогексана по обычно принятой методике.

Как следует из табл. 4 (опыт 11), из закиси никеля на окиси алюминия, обработанной в течение 5 *ч* при 350° парами воды под давлением в 100 *атм* и затем восстановленной водородом, была получена каталитически совершенно инертная масса. Аналогичный результат был получен с этим образцом закиси никеля на окиси алюминия, обработанным парами воды в течение 2 *ч* (опыт 12). Затем оба катализатора от опытов 11 и 12 были соединены вместе и дополнительно восстановлены водородом в течение 20 *ч* при 350° и обычном давлении. При этом общая продолжительность их обработки водородом составляла 25—33 *ч*. Однако и после этого катализатор оказался совершенно неактивным (опыт 13). Из опыта 14 следует, что при снижении температуры обработки закиси никеля на окиси алюминия парами воды в автоклаве до 300° получается катализатор, который также мало активен: степень гидрирования бензола в его присутствии составляет 3,4%. В опыте 15 вода не прибавлялась. Оказалось, что и относительно небольшого количества паров воды, которое могло выделиться в процессе дегидратации при 350°, достаточно для того, чтобы активность катализатора заметно снизилась (табл. 4).

Таблица 4

Влияние обработки закиси никеля на окиси алюминия (образец № 8) парами воды под давлением

Условия обработки: давление паров воды 100 *атм*; продолжительность 5 *ч*; температура 350°

Опыты	Длительность восстановления водородом в часах*	Степень гидрирования бензола в %	Степень дегидрирования циклогексана в %
5	1,5	98,8	78,8
11	5	0,3	—
12**	5	0,3	—
	13	0,2	0,0
13	25—33	0,2	—
14***	5	3,4	10,6
	13	0,2	—
15****	5	71,2	40,8

* При 350° и нормальном давлении.
** Длительность обработки парами воды 2*ч*.
*** Обработан парами воды при 300°.
**** Вода не добавлялась.

Результаты, приведенные в табл. 2 и 4, показывают, что катализатор, полученный из закиси никеля на носителе, обработанной парами воды, так же неактивен, как и полученный из закиси никеля, обработанной смесью паров воды и водорода.

Влияние обработки одной закиси никеля парами воды

Полученные выше данные относились к закиси никеля на носителе. Необходимо было выяснить, какое влияние оказывает обработка парами воды одной закиси никеля, без носителя. С этой целью закись никеля, приготовленная осаждением из молярного раствора азотнокислой соли гидроокисью натрия, в количестве 4,2 *г* (10 *мл*), восстанавливалась водородом в течение 10 *ч* при 350°. Другая порция этого же образца закиси никеля была предварительно обработана в течение 5 *ч* при 350° парами воды под давлением в 180 *атм*. Обработанная таким путем закись никеля также в количестве 4,2 *г* (2,5 *мл*) восстанавливалась в течение 10 *ч* при 350°. Испытание активности показало, что с катализатором, приготовленным из закиси никеля, не обработанной парами воды, бензол гидрировался на 93,4%, а циклогексан дегидрировался на 37,8%. Активность катализатора, приготовленного из закиси никеля, подвергавшейся обработке парами воды, значительно ниже: степень гидрирования бензола 52—60%, а степень дегидрирования циклогексана 20—21%. Как видим, влияние паров воды в сходных условиях на закись никеля без носителя значительно слабее, чем на закись никеля на носителе. Это свидетельствует о весьма тесной связи между закисью никеля и носителем в совместно осажденной смеси их.

Влияние паров на активность никелевых катализаторов

Исследовалось также влияние обработки парами воды на активность скелетного никелевого катализатора и катализатора, полученного восстановлением закиси никеля.

а) **Влияние на активность никеля, полученного восстановлением закиси никеля.** Катализатор, приготовленный восстановлением 4,2 *г* (10 *мл*) закиси никеля водородом (в течение 10 *ч* при 350°), обрабатывался в течение 5 *ч* при 350° парами воды при обычном давлении. Объемная скорость пропускания воды 0,5—0,6 $ч^{-1}$; всего было пропущено 30 *мл* воды. После обработки парами воды катализатор восстанавливался водородом в течение 5 *ч* при 350°. При этом его активность мало изменилась: степень гидрирования бензола была равна 87,6%, а до обработки парами воды 93,8%. Как видим, обработка восстановленного никеля парами воды при нормальном давлении оказывает незначительное влияние на его каталитическую активность.

б) **Влияние на активность скелетного никелевого катализатора.** Применялись образцы катализатора, приготовленного выщелачиванием 50%-ного никельалюминиевого сплава 20%-ной щелочью при 100°. Активность катализатора до и после обработки парами воды характеризовалась скоростью гидрирования 0,25 *г* винилфенилового эфира в спирте при 20°. Катализатор в виде пасты в количестве 10 *г* помещался в стеклянную трубку, заполненную азотом. Трубка обогревалась электропечью, снабженной терморегулятором. Во время опыта и предварительного нагревания через трубку с небольшой скоростью пропускался азот, освобожденный от кислорода. Вода равномерно подавалась в трубку с объемной скоростью 0,6 $ч^{-1}$. После обработки парами воды катализатор охлаждался и в токе азота выгружался в сосуд под слой воды. Из табл. 5 видно, что обработка катализатора парами воды в течение 2 *ч* при 150—200° не снижает актив-

ности катализатора. Лишь обработка парами воды при 250—300° заметным образом снижает активность катализатора. Полученный результат опровергает предположение Обри [5] о взаимодействии скелетного никелевого катализатора с водой при комнатной температуре.

в) **Влияние обработки скелетного никелевого катализатора парами воды при повышенном давлении.** Катализатор вместе с определенным объемом воды помещался в автоклав емкостью 200 *мл*. Автоклав герметично закрывался, продувался 3 раза азотом и нагревался до температуры опыта. По окончании опыта автоклав охлаждался до комнатной температуры, быстро раскрывался и катализатор заливался водой. Из табл. 6 видно, что при нагревании 10 *г* катализатора с 6—12 *мл* воды под давлением уже при 150° его активность уменьшалась в 3—4 раза. Даже небольших количеств воды, содержавшихся во влажной пасте скелетного катализатора, достаточно для того, чтобы дезактивировать катализатор при 150° (опыты 25—26). Интересно отметить, что нагревание катализатора при 150° под давлением в присутствии большого количества воды (100 *мл*) почти не снизило его активности (опыт 23). В этом случае катализатор покрыт слоем воды, повидимому, предохраняющим его от дезактивирующего действия паров воды. Таким образом, пары воды действуют более агрессивно, чем вода в жидкой фазе.

Таблица 5

Дезактивирование скелетного никелевого катализатора (10 *г*) парами воды при нормальном давлении

Опыты	Условия обработки парами воды*		Скорость поглощения водорода в первые 4 *мин* гидрирования 0,25 *г* винилфенилового эфира при 20° в *мл/мин***
	температура в °С	длительность в часах	
16	Необработанный		28,4—14,8—1,9—0,5
17	150	2	27,1—14,2—2,2—0,4
18	200	2	25,6—17,3—1,2—0,4
19	250	2	19,3—17,7—6,8—0,4
20	300	2	16,5—15,8—9,7—2,5

* Пропущено 12 *мл* воды.
** Количество катализатора в 1 *г*.

Таблица 6

Дезактивирование скелетного никелевого катализатора парами воды под давлением

Опыты	Условия обработки парами воды			Скорость поглощения водорода в первые 4 *мин* гидрирования 0,25 *г* винилфенилового эфира при 20° в *мл/мин**
	давление в *атм*	температура в °С	длительность в часах	
16	Необработанный			28,4—14,8—1,9—0,5
21	37	150	5	10,3— 9,2—8,6—7,1
22	75	150	2	7,5— 7,2—7,2—7,0
23**	4,8	150	2	25,2—17,5—2,7—0,9
24	Необработанный***			19,7—16,1—6,3—2,5
25		100	3	18,9—15,4—6,8—1,4
26		150	3	3,6— 2,3—2,2—2,3

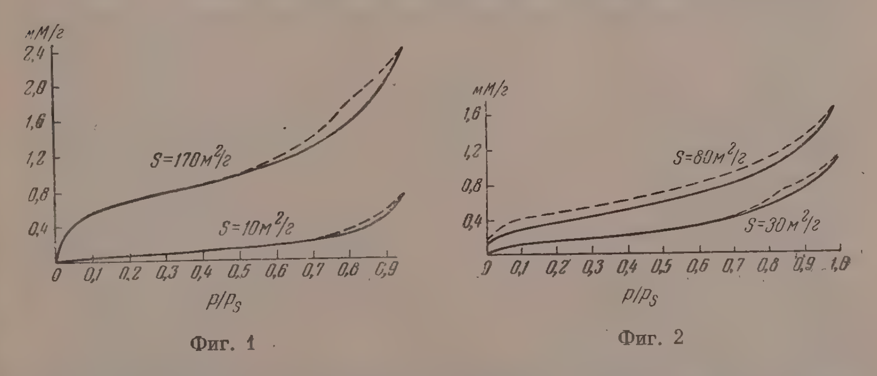
* Количество катализатора 1 *г*.
** Катализатор находится под слоем воды.
*** Другой образец никеля. Нагревалась влажная паста.

Изменение величины удельной поверхности смеси закиси никеля с окисью алюминия под влиянием паров воды

Влияние паров воды в процессе восстановления закиси никеля водородом при нормальном давлении изучалось рядом исследователей. Было установлено, что пары воды замедляют процесс восстановления закиси никеля, удлиняют индукционный период, повышают температуру начала восстановления и удлиняют время ее полного восстановления [6—8]. Тормозящее действие паров воды в процессе восстановления окисей металлов исследователи объясняли образованием прочно адсорбированной пленки на поверхности металла, окиси металла или раздела фаз металл/окись металла. Так как степень восстановления окисей металлов (в данных условиях температуры и давления) зависит от относительной концентрации водорода и паров воды в системе, то действие последних склонны сводить также к изменению термодинамических условий процесса, что приводит к смещению равновесия.

Однако этим нельзя объяснить почти полную инертность никеля, приготовленного восстановлением закиси никеля на носителях, обработанной парами воды. Процессы образования адсорбированной пленки паров воды, а также пленки окиси или фазы окиси металла обратимы. Пары воды могут быть десорбированы, а окись металла — восстановлена. Между тем, как показывают результаты наших опытов, обработка закиси никеля на носителе парами воды под давлением оказывает необратимое действие на активность полученного из нее катализатора.

Полученные результаты привели нас к предположению, что в процессе обработки парами воды закись никеля претерпевает глубокую рекристаллизацию. Для проверки этого предположения было исследовано влияние обработки парами воды на изменение величины удельной поверхности образцов № 7 и 8 закиси никеля на окиси алюминия. Навеска в 30—40 *мг* помещалась в высоковакуумную установку с кварцевыми пружинными весами и освобождалась от адсорбированных на ее поверхности газов и паров — многочасовым нагреванием при 250° в вакууме порядка 10^{-5} — 10^{6} *мм* рт. ст. Затем были получены изотермы адсорбции паров бензола



Фиг. 1 Фиг. 2

при 0°. Бензол был предварительно освобожден от следов тиофена и влаги и имел т. кип. 79,7—80° (755 *мм*) и n_D^{20} 1,5035. В установке бензол освобождался от растворенного в нем воздуха и окончательно просушивался над перхлоратом магния. Давление паров бензола в системе измерялось ртутным манометром с точностью до 0,01 *мм*. Растяжение спиралей измерялось микрокатетометром также с точностью 0,01 *мм*, что позволяло определить изменения в весе с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ *г*. Величина поверхности измерялась по БЭТ [9], принимая, что площадка молекулы бензола составляет 46,5 Å² [10]. Изотермы адсорбции бензола на образцах № 7 и 8 изображены на фиг. **1** и **2**.

Образец закиси никеля на окиси алюминия № 8 оказался непористым и его удельная поверхность равной 170 *м²/г*. Удельная поверхность этого же образца, обработанного в течение 5 *ч* при 350° смесью паров воды с водородом под давлением в 700 *атм*, составляла всего лишь ~10 *м²/г*; объем бензола, адсорбированного образцом при насыщении, после обработки уменьшился в три раза. Удельная поверхность другого образца № 7 закиси никеля на окиси алюминия после обработки в течение 5 *ч* при 350° смесью паров воды с азотом уменьшилась с 80 до 30 *м²/г*. Удельная поверхность окиси алюминия, обработанной парами воды в аналогичных условиях, уменьшилась почти в три раза (с 355 до 125 *м²/г*) [11].

Эти результаты подтвердили, что при обработке парами воды имеет место сильная рекристаллизация как закиси никеля на носителе, так и одного носителя; они согласуются с данными Воортуейсен ван-Эйка и Францена, показавших, что обработка водяным паром способствует совершенствованию кристаллической структуры гидросиликата никеля [12].

Обсуждение результатов опытов

Полученные нами результаты показывают, что катализаторы, приготовленные восстановлением закиси никеля на носителе (Al_2O_3, MgO), обработанной парами воды, почти совершенно не активны в реакции гидрирования бензола при нормальном давлении; они катализируют гидрирование этиленовой связи (октен-3, стирол) при нормальном давлении, а при повышенном — также и ароматической [13]. Даже после длительной обработки водородом степень восстановления закиси никеля в этих катализаторах не превышает 20—30%. Однако этим нельзя объяснить низкую активность получаемых таким путем катализаторов. В наших опытах катализаторы (полученные из закиси никеля на носителе, не подвергавшейся обработке парами воды), в которых закись никеля была восстановлена, например, на 40—50%, обладали высокой активностью в реакции гидрирования бензола. Известно также, что бензол легко и полно гидрируется на катализаторе, содержащем всего лишь 1—4% никеля на угле [14].

Проведенные нами адсорбционные измерения показали, что под влиянием паров воды при повышенной температуре под давлением смесь закиси никеля с носителем, равно как и носитель сам по себе, сильно рекристаллизуется. Повидимому, основной причиной неактивности наших катализаторов является малая дисперсность никеля, получаемого восстановлением рекристаллизованной закиси никеля. Лачинов [15] предположил, что благодаря наличию паров воды в процессе восстановления водородом под давлением железный катализатор синтеза аммиака претерпевает попеременное окисление — восстановление, которое приводит к рекристаллизации частиц металла и к снижению активности катализатора.

Полученные нами данные о влиянии обработки парами воды закиси никеля на носителе на активность приготовляемого из нее катализатора позволяют с новой точки зрения рассмотреть механизм дезактивирования металлических катализаторов парами воды. Оказалось, что наиболее сильное действие оказывает обработка парами воды закиси никеля на носителе, а не восстановленного никеля. Обработка готового никелевого катализатора парами воды в аналогичных условиях в гораздо меньшей степени снижает активность катализатора. В условиях обработки парами воды при нормальном давлении эту разницу трудно заметить; при повышенном давлении она велика. Обработка закиси никеля на носителе парами воды оказывает еще более сильное действие, чем обработка смесью паров воды с водородом.

Ясно, что дезактивирование катализатора обусловлено рекристаллизацией не металла, а его закиси (пленка или фаза), образующейся под влиянием паров воды при повышенной температуре и, особенно, под

давлением. Последующее восстановление мало дисперсных частиц рекристаллизованной закиси протекает с большим трудом: более медленно и требует более высокой температуры. Металлические частицы, получающиеся после восстановления рекристаллизованной закиси, также мало дисперсны и мало активны. Мы предполагаем, что выдвинутый здесь механизм приложим к дезактивированию парами воды и железных катализаторов.

Камзолкин и Лившиц [16] указывали, что сотые доли процента паров воды в газовой смеси снижают производительность колонны синтеза аммиака на сотни килограммов в час. Известно исключительно важное значение небольшой примеси окиси алюминия для стабильной активности железного катализатора синтеза аммиака. Показано, что значительная часть поверхности этого катализатора приходится на долю окиси алюминия [17]. Можно предположить, что под влиянием паров воды при высокой температуре окись алюминия рекристаллизуется и ее промотирующее действие утрачивается. В этом — одна из причин дезактивирования железного катализатора парами воды.

Шурмовская и Брунс [18] считают, что при малых концентрациях паров воды в этом процессе нельзя ожидать появления фазы окиси железа. Связывание железа имеет здесь чисто поверхностный характер. Результаты нашей работы показывают, что дезактивирующее действие небольших количеств паров воды на железный катализатор можно объяснить образованием рекристаллизованной и потому трудно восстанавливаемой поверхностной пленки окиси. В работе Башкирова с сотрудниками [19] установлено, что одной из причин необратимого дезактивирования железного катализатора в процессе синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода под давлением является взаимодействие выделяющихся паров воды с катализатором с образованием фазы окиси железа. Этот вывод необходимо дополнить указанием, что образующаяся под влиянием паров воды под давлением фаза окиси металла рекристаллизуется.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось дезактивирующее действие паров воды на никелевые катализаторы в процессе их приготовления восстановлением водородом под давлением.

2. Установлено, что предварительная обработка смеси закиси никеля с носителем (Al_2O_3, MgO) парами воды под давлением приводит к образованию мало активных катализаторов. Аналогичная обработка восстановленного никелевого катализатора на носителе в гораздо меньшей степени влияет на его активность.

3. Показано, что обработка парами воды под давлением приводит к глубокому необратимому изменению осажденной смеси закиси никеля и окиси алюминия (или окиси магния) — ее рекристаллизации и резкому уменьшению величины удельной поверхности.

4. Очевидно, что дезактивирование парами воды восстановленных никелевых катализаторов в процессе работы обусловлено появлением пленки или фазы закиси никеля, быстро рекристаллизующейся и трудно восстанавливаемой с образованием мало дисперсного никеля. Вероятно, выдвинутый механизм приложим также к дезактивированию парами воды железных катализаторов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Sh. Tsutsumi, T. Toshijama, Sh. Nagao, J. Chem. Soc. Japan 54, 25 (1951).
2. Т. А. Словохотова и А. Б. Иванов, Вестник Моск. ун-та, серия физ.-мат. и естествен. наук № 2, 125 (1951).

3. M. Arnold, K. Atwood, H. Baugh, H. Smyser, Ind. Eng. Chem. **44**, № 5, 999 (1952).
4. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО **58**, 1309 (1926).
5. J. Aubry, Bull. Soc. Chim. **5**, 1333 (1938).
6. P. Sabatier, Z. Espil, C. r. **158**, 668 (1914).
7. A. Benton, P. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2728 (1924).
8. G. Gallo, Annal. chem. Appl. **17**, 535 (1927).
9. S. Brunauer, P. Emmett, A. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938); **62**, 1723 (1940).
10. А. П. Карнаухова, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН **92**, № 2, 361 (1953).
11. И. Е. Неймарк, Л. Х. Фрейдлин, А. И. Растрененко и Н. В. Борунова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 784.
12. J. J. B. Van Eyk van Voorthuijsen, P. Franzen, Rec. trab. chim. **70**, 793 (1951); **69**, 666 (1950).
13. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. В. Борунова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 128.
14. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и И. Д. Рождественская, ДАН **72**, 911 (1950).
15. С. С. Лачинов и В. А. Введенский, ЖПХ, **10**, 19, 435 (1937); С. С. Лачинов, ЖФХ **14**, вып. 9—10, 1260 (1940).
16. В. П. Камзолкин и В. Д. Лившиц, ЖХП **14**, 93, 244 (1937).
17. S. Brunauer, P. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1732 (1940).
18. Н. А. Шурмовская, Б. П. Брунс и И. В. Трофимова, ЖФХ **26**, вып. 1, 48 (1952).
19. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, Р. М. Федорович и М. И. Хотимская, Труды Института нефти **4**, 151 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

К. Н. АНИСИМОВ и Н. Е. КОЛОБОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 19. ЭФИРЫ (3-ХЛОРБУТЕН-2)-4-ФОСФИНОВОЙ И (БУТАДИЕН-2,3)-4-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

Ранее нами были осуществлены реакции присоединения PCl_5 к виниловым эфирам, этиленовым и ацетиленовым углеводородам. Из соответствующих продуктов присоединения путем обработки их сернистым газом были получены хлорангидриды, а из последних — разнообразные производные непредельных фосфиновых кислот [1,2,3]. Представлялось интересным исследовать реакцию присоединения PCl_5 к диеновым углеводородам (дивинилу, изопрену, пиперилену, 2,3-диметилбутадиену).

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты и его превращениях. Хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4 фосфиновой кислоты был получен по следующей схеме:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow CH_2 = CH - CHCl - CH_2PCl_4PCl_5;$$

$$CH_2 = CH - CHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 + 2SO_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHCl - CH_2POCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2.$$

При озонировании полученного хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты была выделена муравьиная кислота. Это позволило нам предположить, что присоединение пятихлористого фосфора к дивинилу идет в положении 1,2. Хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты представляет собой бесцветную жидкость с характерным хлорангидридным запахом, легко вступает в реакцию со спиртами, растворяется во всех органических растворителях. Энергичная реакция хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты со спиртами дала нам возможность синтезировать простые эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты по методу Милобендзского и Сахновского [4]:

$$CH_2 = CH - CHCl - CH_2POCl_2 + 2ROH + 2C_5H_5N \rightarrow CH_2 = CH - CHCl - CH_2PO(OR)_2 + 2C_5H_5N.HCl.$$

По этой реакции получены метиловый, этиловый, и н. пропиловый, изопропиловый, н. бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н. гексиловый β-метоксиэтиловый, β-этоксиэтиловый эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты.

Эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты — бесцветные подвижные жидкости, хорошо перегоняются в вакууме, растворяются в обычных органических растворителях, обесцвечивают бромную воду, дают положительную пробу Бейльштейна на хлор. Константы полученных эфиров даны в табл. 1.

При действии спиртового раствора едкого кали на эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты отщепляется хлористый водород и обра-

Таблица 1

№ по пор.	Формула полученного эфира	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход эфира в %	Содержание фосфора в %	
						найдено	вычислено
1	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OCH_3)_2$	112—114 (2)	1,4770	1,2365	50	15,59; 15,45	15,61
2	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_2H_5)_2$	122,5—123,5 (3)	1,4672	1,1532	52	13,42; 13,31	13,68
3	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	121—123 (1)	1,4650	1,1011	65	11,74; 11,95	12,18
4	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	113—116 (2)	1,4585	1,0845	44	12,07; 11,98	12,18
5	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	147 (2)	1,4625	1,0634	62	10,72; 10,64	10,97
6	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	124—126 (2)	1,4608	1,0504	67	10,70; 10,89	10,97
7	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_3H_5)_2$	135 (2)	1,4832	1,1476	60	12,34; 12,26	12,36
8	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	160—162 (1)	1,4628	1,0158	58	9,10; 9,07	9,15
9	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	157—160 (2)	1,4720	1,1844	50	10,79; 10,79	10,82
10	$CH_2{=}CH-CHCl-CH_2\cdot PO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	165—167 (2)	1,4700	1,1348	62	10,12; 10,13	9,85

Таблица 2

№ по пор.	Формула полученного эфира	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход эфира в %	Содержание фосфора в %	
						найдено	вычислено
1	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OCH_3)_2$	77—78,5 (3)	1,4835	1,1021	60	18,97; 18,85	19,13
2	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$*	84—87 (2)	1,4728	1,0465	75	15,94; 15,86	16,03
3	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	103—104 (1)	1,4700	1,0163	90	13,89; 13,97	14,22
4	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	83—84,5 (2)	1,4632	1,0030	87	13,86; 13,82	14,22
5	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	129 (2)	1,4680	0,9922	65	12,23; 12,33	12,60
6	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	111—113 (2)	1,4642	0,9819	86	12,61; 12,59	12,60
7	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	98—100 (2)	1,4872	1,0541	81	14,02; 14,17	14,00
8	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	150—153 (2)	1,4600	0,9839	48	9,83; 9,95	10,02
9	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	135—138 (2)	1,4775	1,1287	46	12,20; 12,42	12,40
10	$CH_2{=}CH-CH{=}CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	145—147 (2)	1,4690	1,0954	43	10,96; 10,82	11,15

* Этиловый эфир дивинилфосфиновой кислоты (т. кип. 100—124° [11]), согласно патентным данным, был получен взаимодействием PCl_5 с дивинилом, с последующей обработкой тетрахлорида этиловым спиртом, а затем дегидрогалогенированием смеси спиртовым раствором едкого калия [5].

зуются соответствующие эфиры (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты по реакции:

$$CH_2 = CH - CHCl - CH_2PO(OR)_2 + \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_2 = CH - CH = CHPO(OR)_2 + KCl.$$

По этой реакции нами получены и охарактеризованы: метиловый, этиловый, н. пропиловый, изопропиловый, н. бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н. гексиловый, β-метоксиэтиловый и β-этоксиэтиловый эфиры (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты. Все эфиры бесцветные жидкости, хорошо перегоняются в обычном вакууме, присоединяют бром с образованием густых сиропов. Сиропы не кристаллизуются, при перегонке в вакууме разлагаются. Константы эфиров (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты даны в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты $CH_2 = CH - CHCl - CH_2 - POCl_2$. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и газоотводной трубкой, помещалось 208 *г* пятихлористого фосфора и 250 *мл* абсолютного бензола. При перемешивании и охлаждении льдом пропускался дивинил в количестве 85—90 *г*. По окончании пропускания дивинила образовалась слегка желтоватая кристаллическая масса, которая оставлялась на ночь. На следующий день кристаллический продукт присоединения PCl_5 к дивинилу подвергался действию сернистого ангидрида до полного растворения кристаллического продукта. После отгонки растворителя, хлористого тионила и хлорокиси фосфора остаток разгонялся в вакууме при давлении в 2 *мм*.

Выделено 114 *г* хлорангидрида (90% от теорет.) с т. кип. 103—105° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,4452

Найдено %: C 23,05; 23,14; H 2,83; 2,94; P 14,85; 14,82; Cl 51,48; 51,20:
$C_4H_6POCl_3$. Вычислено %: C 23,13; H 2,89; P 14,93; Cl 51,32

Озонирование хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты. 10 *г* хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты (т. кип. 103—105° при 2 *мм*) озонировалось в растворе хлороформа при 0° в течение 12 *ч* (концентрация озона 5%). К раствору озонида добавлялось 25 *мл* воды и 7 *мл* 5%-ной перекиси водорода. Смесь нагревалась в течение 9 *ч* при 65°, а затем нейтрализовалась 10 *г* соды. После отделения хлороформа смесь растворимых в воде солей упаривалась в вакууме досуха. Остаток разлагался 5%-ным раствором соляной кислоты и несколько раз экстрагировался этиловым эфиром. После отгонки эфира была выделена муравьиная кислота с т. кип. 98—100°, n_D^{20} 1,3720; литературные данные [6], т. кип. 100,8°; n_D^{20} 1,3714. Качественная каломельная реакция на муравьиную кислоту дала положительный результат. После отгонки муравьиной кислоты из смеси растворимых в воде кислот осталась темнобурая смола, которая в течение длительного промежутка времени не кристаллизовалась, а при попытке перегнать в вакууме разложилась. Из раствора хлороформа ничего выделить не удалось.

Метиловый эфир (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты $CH_2 = CH - CHCl - CH_2PO(OCH_3)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещалось 75 *мл* бензола, 12,8 *г* абсолютного метилового спирта и 31,6 *г* пиридина. При перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлялся хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты в количестве 41,5 *г*. После прибавления всего хлорангидрида реакционная смесь оставлялась на ночь. На следующий день смесь прогревалась при 75—80° в течение 2 *ч*. После охлаждения хлоргидрат пиридина отфильтровывался, а фильтрат сушился

над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток разгонялся в вакууме. Выделено 20 г эфира (50% от теорет.) с т. кип. 112—114° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,2365

Найдено %: P 15,59; 15,45
$C_6H_{12}PO_3Cl$. Вычислено %: P 15,61

Все другие эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты были получены по описанному выше методу.

Метиловый эфир (бутадиен-2-3)-4-фосфиновой кислоты $CH_2=CH—CH=CHPO(OCH_3)_2$. В колбу с мешалкой, холодильником и капельной воронкой помещалось 1,8 *г* едкого кали, растворенного в 20 *мл* абсолютного спирта. При перемешивании прибавлялся метиловый эфир (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты в количестве 6,5 *г*. После добавления всего эфира реакционная смесь прогревалась при 70° в течение 2 *ч*. По охлаждении смеси отфильтровывался хлористый калий, от фильтрата отгонялся спирт, а остаток разгонялся в вакууме. Получено 3,5 *г* метилового эфира (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты с т. кип. 77—78,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,1021

Найдено %: P 18,97; 18,85
$C_6H_{11}PO_3$. Вычислено %: P 19,13

Остальные эфиры (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты были синтезированы аналогичным методом.

ВЫВОДЫ

1. В результате реакции присоединения PCl_5 к дивинилу получен хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты.
2. При взаимодействии хлорангидрида (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты со спиртами получены и охарактеризованы метиловый, этиловый, н. пропиловый, изопропиловый, н. бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н. гексиловый, β-метоксиэтиловый и β-этоксиэтиловый эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты.
3. При действии спиртового раствора едкого кали на эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты синтезированы метиловый, этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, аллиловый, н.гексиловый, β-метоксиэтиловый, β-этоксиэтиловый эфиры (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 310.
2. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 799.
3. К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 803.
4. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polski 15, 34 (1917).
5. Г. М. Косолапов, Ам. пат. 2389576, (1945); С. А. 1536, 40 (1946).
6. Справочник химика, Госхимиздат, М. 1951, стр. 541, 1036.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

К. Н. АНИСИМОВ и Н. Е. КОЛОБОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 20. ЭФИРЫ (3-ХЛОР-2-МЕТИЛБУТЕН-2)-4-ФОСФИНОВОЙ И (2-МЕТИЛБУТАДИЕН-2,3)-4-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении была описана реакция присоединения пятихлористого фосфора к дивинилу. В результате этой реакции был получен хлорангидрид (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой кислоты и ее призводные— полные эфиры (3-хлорбутен-2)-4-фосфиновой и (бутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислот. В продолжение исследований по присоединению пятихлористого фосфора к диеновым углеводородам была изучена реакция присоединения пятихлористого фосфора к изопрену.

Присоединение пятихлористого фосфора к изопрену проводилось в условиях, описанных в предыдущей работе [1], по реакции:

$$CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5;$$

$$CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CH - CH_2 \cdot PCl_4 \cdot PCl_5 + 2SO_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{CH} - CHCl - CH_2POCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2$$

Место присоединения пятихлористого фосфора к изопрену определялось озонированием хлорангидрида (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты. Из продуктов озонолиза была выделена муравьиная кислота, наличие которой позволило нам предположить, что присоединение пятихлористого фосфора идет в положении 1,2.

При действии спиртов на хлорангидрид (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты, последний дает полные эфиры (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты по реакции [2]

$$CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CHCl - CH_2POCl_2 + 2ROH + 2C_5H_5N;$$

$$CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CHCl - CH_2PO(OR)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

Константы полученных эфиров даны в табл. 1.

Галоид в эфирах (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты при действии спиртового раствора едкого кали легко отщепляется и образуются эфиры (2-метилбутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты

$$CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CHCl - CH_2PO(OR_2) + \xrightarrow[C_2H_5O]{KOH}$$

$$\rightarrow CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{C} - CH = CHPO(OR)_2 + KCl$$

Характеристики эфиров (2-метилбутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты даны в табл. 2.

Таблица 1

№ по пор.	Формулы эфиров	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход эфира в %	Содержание фосфора в %	
						найдено	вычислено
1	$CH_2 = C - CHCl - CH_3PO(OCH_3)_2$ $\vert$ CH_3	119—121 (3)	1,4805	1,1971	50	14,84; 14,76	14,58
2	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ CH_3	134—135 (5)	1,4698	1,1237	84	13,03; 13,25	12,88
3	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OC_3H_7\text{-}n)$ $\vert$ CH_3	136—137 (3)	1,4668	1,0829	73	11,26; 11,45	11,54
4	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$ $\Vert$ CH_3	127—128 (2)	1,4618	1,0712	70	11,56; 11,52	11,54
5	$CH = C - CHCl - CH_2PO(OC_4H_9\text{-}n)_2$ $\vert$ CH_3	140—141 (1)	1,4665	1,0530	75	10,54; 10,64	10,45
6	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO\ OC_4H_9\text{-}i)_2$ $\vert$ CH_3	141—142 (3)	1,4639	1,0456	83	10,34; 10,64	10,45
7	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OC_3H_5)_2$ $\vert$ CH_3	143—144 (2)	1,4870	1,1137	52	11,88; 11,79	11,72
8	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$ $\vert$ CH_3	160—162 (2)	1,4642	1,0043	61	9,20; 9,22	8,79
9	$CH_2 = C - CHCl - CH_2PO(OCH_2 - CH_2 - OCH_3)_2$ $\vert$ CH_3	148—150 (2)	1,4738	1,1370	55	10,76; 10,76	10,31
10	$CH = C - CHCl - CHPO(OCH_2 - CH_2 - OC_2H_5)_2$ $\vert$ CH_3	155—157 (2)	1,4672	1,0981	50	9,86; 9,89	9,43

Таблица 2

№ по пор.	Формулы эфиров	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход эфира в %	Содержание фосфора в % найдено	Содержание фосфора в % вычислено
1	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OCH_3)_2$	95—96 (3)	1,4868	1,1015	74	17,42; 17,46	17,61
2	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_2H_5)_2$ [3]	93—95 (2)	1,4768	1,0415	85	15,77; 15,85	15,99
3	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	127—128 (3)	1,4728	1,0108	81	13,20; 13,45	13,36
4	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	93 · 94 (2,5)	1,4660	0,9911	79	13,36; 13,22	13,36
5	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	118—119 (1)	1,4711	0,9854	84	12,29; 12,32	11,92
6	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	138—139 (5)	1,4678	0,9781	78	12,06; 12,08	11,92
7	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_3H_5)_2$	124—125 (2)	1,4936	1,0490	86	13,75; 13,87	13,59
8	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	137—138 (3)	1,4678	0,9588	60	10,25; 10,25	9,81
9	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2$	151—152 (3)	1,4798	1,0978	47	11,32; 11,38	11,74
10	$CH_2=C(CH_3)-CH=CHPO(OCH_2-CH_2-OC_2H_5)_2$	154—155 (1)	1,4705	1,0670	49,5	11,03; 11,04	10,65

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлорангидрида (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты $CH_2=C(CH_3)-CHCl-CH_2POCl_2$. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещалось 500 *мл* бензола и 417 *г* (2 *мол*) пятихлористого фосфора. При хорошем перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлялся изопрен в количестве 74,8 *г* (1,1 *мол*). Образовавшийся в результате реакции кристаллический продукт присоединения оставлялся на ночь. На следующий день этот продукт обрабатывался сернистым ангидридом до полного превращения кристаллического продукта в жидкость. После отгонки растворителя, хлористого тионила и хлорокиси фосфора остаток разгонялся в вакууме. Получено 200 *г* (90% от теорет.) хлорангидрида (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты с т. кип. 107—108° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,3918

Найдено %: C 27,19; 27,25; H 3,81; 3,72; P 13,92; 13,98; Cl 47,82; 47,73
$C_5H_8POCl_3$. Вычислено %: C 27,08; H 3,61; P 13,99; Cl 48,08

Синтез метилового эфира (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты $CH_2=C(CH_3)-CHCl-CH_2PO(OCH_3)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещалось 150 *мл* бензола, 16 *г* (0,5 *мол*) метилового спирта и 39,5 *г* (0,5 *мол*) пиридина. При перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлялось 55,3 *г* (0,25 *мол*) хлорангидрида (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты. На следующий день реакционная смесь прогревалась при 70° в течение 2 *ч*. По охлаждении осадок хлоргидрата пиридина отфильтровывался, фильтрат промывался 3%-ным раствором соды и просушивался над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток разгонялся в вакууме. Выделено 27,4 *г* вещества (50% от теорет.) с т. кип. 119—121° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4805; d_D^{20} 1,1971

Найдено %: P 14,84; 14,76
$C_7H_{14}PO_3Cl$. Вычислено %: P 14,58

Все другие эфиры (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты получены по этому методу.

Получение метилового эфира (2-метилбутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты $CH_2=C(CH_3)-CH-CHPO(OCH_3)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, холодильником и капельной воронкой помещалось 5,4 *г* (0,1 *мол*) едкого кали, растворенного в 50 *мл* абсолютного этилового спирта. Затем при перемешивании медленно прибавлялся метиловый эфир (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты в количестве 21,2 *г* (0,1 *мол*), далее реакционная смесь прогревалась при 80° в течение 3 *ч*. Выпавший осадок хлористого калия отфильтровывался, отгонялся спирт, а остаток разгонялся в вакууме. Получено 13 *г* эфира (74% от теорет.) с т. кип. 95—96° (2 *мм*): n_D^{20} 1,4868; d_4^{20} 1,1015.

Найдено %: P 17,42; 17,46
$C_7H_{13}PO_3$. Вычислено %: P 17,61

Остальные эфиры (2-метилбутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислоты, помещенные в табл. 2, получены аналогичным методом.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием изопрена и пятихлористого фосфора получен хлорангидрид (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой кислоты.

2. Получены и охарактеризованы метиловые, этиловые, н. пропиловые, изопропиловые, н. бутиловые, изобутиловые, аллиловые, гексиловые, β-метоксиэтиловые, β-этоксиэтиловые эфиры (3-хлор-2-метилбутен-2)-4-фосфиновой и (2-метилбутадиен-2,3)-4-фосфиновой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов и Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 923
2. T. Miłobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polsk. 15, 34 (1917).
3. Г. М. Косолапов, Ам. пат. 2389576, 1945; C. A. 1536, 40 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

Б. А. АРБУЗОВ, П. И. АЛИМОВ и О. Н. ФЕДОРОВА

АЛКИЛАМИДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА

В предыдущем сообщении [1] мы описали синтез замещенных амидофосфатов общего вида

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup R^1\\ \diagdown R^2\end{matrix},$$

где R^1 и R^2— C_2H_5O, $(CH_3)_2N$ и R — CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5. Эти соединения, как показали их испытания на амбарном долгоносике, обладают инсектицидными свойствами. Инсектицидная активность веществ зависит как от радикалов, связанных с атомами фосфора, так и от радикалов при азоте.

С целью расширения описанного ряда фосфоразоторганических соединений, разработки способа получения, изучения физических и химических свойств, а также физиологической активности мы синтезировали замещенные амиды кислот фосфора вышеуказанного типа с различными радикалами при атомах фосфора и при азоте. Синтез веществ осуществлялся взаимодействием диалкилхлорфосфатов с натриевыми производными алкиламидов диалкилфосфорных кислот по схеме:

$$(RO)_2\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}Na+Cl\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}(OR)_2\rightarrow(RO)_2\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}(OR)_2+NaCl$$

где R — C_3H_7; i-C_3H_7; C_4H_9; i-C_4H_9; $(CH_3)_2N$ и R^1— CH_3; C_2H_5. Натрийалкиламиды диалкилфосфорных кислот хорошо растворяются в органических растворителях (в эфире, в бензине).

Для синтезированных соединений, кроме приведенной структурной формулы, можно предположить и другую формулу:

$$(RO)_2\underset{\underset{NR^1}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OR)_2$$

Однако такая структура менее вероятна.

В табл. 1 даны формулы, физические константы, выходы и результаты элементарного анализа синтезированных нами алкиламидофосфатов по приведенной выше схеме. Вещества, приведенные в табл. 1, представляют собой бесцветные, легко подвижные жидкости со слабым эфирным запахом; хорошо растворяются в органических растворителях и плохо— в воде. При испытании на амбарном долгоносике показали довольно слабую инсектицидную активность. Например, соединение № 4 — моноэтиламид ди-диизопропилфосфорной кислоты при концентрации, равной 0,2%, дало 8% гибели жуков через одни сутки.

При взаимодействии натрийалкиламидов диалкилфосфорных кислот с диалкилхлорфосфитами были получены алкиламиды, содержащие ос-

Таблица 1

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Содержание Р в % найдено		Содержание Р в % вычислено	Выход в %
1	$(C_3H_7O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(=O)(OC_3H_7)_2$	159—160 (2)	1,4365	1,0867	86,76	86,77	17,33	17,18	17,27	30,41
2	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(=O)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	128—129 (2)	1,4292	1,0686	86,64	86,77	17,42		17,27	46,81
3	$(C_3H_7O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(=O)(C_3H_7O)_2$	160—161 (1)	1,4385	1,0746	91,21	91,39	16,91;	16,72	16,62	51,06
4	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(=O)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	129—130 (1)	1,4288	1,0612	90,58	91,39	16,86;	17,00	16,62	48
5	$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(=O)(OC_4H_9\text{-}i)_2$	162—163 (2)	1,4375	1,0335	105,3	105,24	15,23;	15,25	14,94	54,68
6	$(C_4H_9O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(=O)(OC_4H_9)_2$	173—174 (1)	1,4411	1,0398	109,0	109,86	14,68;	14,36	14,46	45,67
7	$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(=O)(OC_4H_9\text{-}i)_2$	157—158 (1)	1,4370	1,0264	109,5	109,86	14,63;	14,50	14,46	57,4
8	$[(CH_3)_2N](C_2H_5O)P(=O)-N(C_2H_5)-P(=O)[N(CH_3)_2](OC_2H_5)$	140—142 (2)	1,4560	1,1214	76,36	76,29	19,83;	19,83	19,68	39,92

Таблица 1 (продолжение)

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	R найдено	R вычислено	Содержание P в % найдено		Содержание P в % вычислено	Выход в %
9	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(=S)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	126—127,5 (1)	1,4535	1,0786	94,06	94,26	16,76;	16,50	16,53	64,02
10	$(C_3H_7O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(=S)(OC_3H_7)_2$	142—144 (1)	1,4570	1,7044	98,61	98,87	16,15	16,18	15,94	47,62
11	$(C_2H_5O)_2P(=S)-N(CH_3)-P(=S)(OC_2H_5)_2$	134—135 (1,5)	1,4940	1,1662	83,63	83,27	18,82	18,56	18,50	30,35
12	$C_2H_5O)_2P(=S)-N(C_2H_5)-P(=S)(OC_2H_5)_2$	133—134 (1)	1,4913	1,1476	88,13	87,89	18,19	18,00	17,76	8,0

Таблица 2

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Содержание P в % найдено		Содержание P в % вычислено	Выход в %
1	$(C_2H_5O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(OC_2H_5)_2$	104—106 (1)	1,4435	1,1045	68,95	69,37	21,36	21,35	21,6	43,4
2	$(i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O)-N(CH_3)-P(OC_3H_7\text{-}i)$	107—109 (1)	1,4330	1,0179	87,58	87,85	18,04	18,00	18,07	44,86
3	$(C_3H_7O)_2P(=O)-N(C_2H_5)-P(OC_3H_7)_2$	126—127 (1)	1,4405	1,0213	92,21	92,46	17,38	17,50	17,37	40

татки диалкилфосфорной и диалкилфосфористой кислот

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-Na + ClP(OR)_2 \to (OR)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-P(OR)_2 + NaCl,$$

где $R - C_2H_5$; $i\text{-}C_3H_7$; C_3H_7 и $R^1 - CH_3$; C_2H_5. Константы синтезированных таким образом веществ приведены в табл. 2

Алкиламиды диалкилфосфорной и диалкилфосфористой кислот как соединения, содержание атом трехвалентного фосфора, способны к реакциям присоединения и перегруппировкам эфирных групп при трехвалентном фосфоре. Так, они легко присоединяют серу, образуя при этом алкиламиды диалкилфосфорной и диалкилтиофосфорной кислот

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-P(OR)_2 \xrightarrow{+S} (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OR)_2.$$

При действии галоидных алкилов алкиламиды изомеризуются или перегруппировываются в соединения с двумя атомами пятивалентного фосфора

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-P(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{RBr} (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OC_2H_5\\R\end{cases} + C_2H_5Br \quad (1)$$

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-P(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{CCl_3CHO} (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OC_2H_5\\OCH=CCl_2\end{cases} + C_2H_5Cl \quad (2)$$

Последнему соединению придается строение по аналогии со строением вещества, получающемуся при взаимодействии хлораля с триэтилфосфитом [2].

$$(C_2H_5O)_3P + CCl_3CHO \to (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}OCH=CCl_2 + C_2H_5Cl.$$

Константы веществ, полученных в результате реакций изомеризации и перегруппировок, приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ по пор.	Формулы соединений	Т кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$	132—133 (1)	1,4430	1,1394	66,78	67,17
2	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OC_2H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{cases}$	161—163 (1)	1,4490	1,1878	77,92	78,00
3	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{cases}OC_2H_5\\O-CH=CCl_2\end{cases}$	152—153 (1)	1,4606	1,3077	77,56	77,56

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез алкиламидов ди-диалкилфосфорных кислот

Монометиламид ди-дипропилфосфорной кислоты. К натриевому производному метиламида дипропилфосфорной кислоты, полученному из 25,35 *г* (0,13 *мол*) амида [т. кип. 118—120° (2 *мм*)], 3 *г* (0,13 *г-атом*) натрия в растворе бензина (120 *мл*, т. кип. 70—120°) при перемешивании и охлаждении колбы, в которой проводилась реакция, было прибавлено 26,06 *г* (0,13 *мол*) хлорангидрида дипропилфосфорной кислоты. После прибавления хлорангидрида реакционная смесь нагревалась при 55—65° в течение часа, а затем оставлялась на ночь. Хлористый натрий отделялся центрифугированием, бензин отгонялся в вакууме. Перегонка остатка в количестве 38,5 *г* (82,4%) из колбы Арбузова при 2 *мм* дала следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 95—165°; 10,2 *г*
Фр. II, т. кип. 165—171°; 18,2 *г*
Остаток 9,0 *г*

При перегонке фракции II получено 14,2 *г* (30,4%) вещества с т. кип. 159—160° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4365; d_4^{20} 1,0867; найдено *MR* 86,46; вычислено для $C_{13}H_{31}O_6P_2N$ *MR* 86,77

Найдено %: P 17,33; 17,18
$C_{13}H_{31}O_6P_2N$. Вычислено %: P 17,22

Бесцветная, легко подвижная жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях. В аналогичных условиях были получены соединения, указанные в табл. 1, со следующими номерами: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11 и 12.

II. Синтез алкиламидов диалкилфосфорной и диалкилфосфористой кислот

Монометиламид диизопропилфосфорной и диизопропилфосфористой кислот. Соединение было получено действием 10,3 *г* (0,056 *мол*) хлорангидрида диизопропилфосфористой кислоты на натриевое производное метиламида диизопропилфосфорной кислоты, приготовленного из 10,9 *г* (0,056 *мол*) амида [т. кип. 98—99° (1 *мм*)] и 1,28 *г* (0,056 *г-атом*) натрия в растворе 100 *мл* бензина. Сырой продукт в количестве 17,5 *г* (91,3%) перегонялся при 2 *мм*; получены фракции:

Фр. I, т. кип. 45—110°; 2,5 *г*
Фр. II, т. кип. 110—115°; 12,5 *г*
Остаток 1,5 *г*

При перегонке фракции II получено 8,6 *г* (44,8%) вещества с т. кип. 107—109° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 1,0179; найдено *MR* 87,58; вычислено для $C_{13}H_{31}O_5P_2N$ *MR* 87,91

Найдено %: P 18,04; 18,00
$C_{13}H_{31}O_5P_2N$. Вычислено %: P 18,07

Вещество—бесцветная, легко подвижная жидкость со слабым запахом фосфористых эфиров, хорошо растворяется в органических растворителях. Аналогично были получены соединения № 1 и 3 (табл. 2).

III. Синтез алкиламидов диалкилфосфорной и диалкилтиофосфорной кислот

Присоединение серы к монометиламиду диизопропилфосфорной и диизопропилфосфористой кислот. 5,6 *г* амида [т. кип. 107—109° (1 *мм*)] и 0,52 *г* серы (в соотношении 1 *моль* на 1 *г-атом*) в 25 *мл* бензола нагре-

вались при кипении бензола в течение 20 *мин*. После удаления растворителя остаток разгонялся в вакууме. При перегонке выделена основная фракция с т. кип. 126—127,5° (1 *мм*); выход 3,9 (64,02% от теорет.); n_D^{20} 1,4535; d_4^{20} 1,0786; найдено *MR* 94,08; вычислено для $C_{13}H_{31}O_5P_2NS$ *MR* 94,28. Аналогично получены соединения 9 и 10 (табл. 1)

Найдено %: P 16,76; 16,5; S 8,32; 8,29
$C_{13}H_{31}O_5P_2NS$. Вычислено %: P 16,53; S 8,53

IV. Действие галоидных соединений на монометиламид диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот

Изомеризация метиламида диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот иодистым этилом. 7 *г* амида (т. кип. 104—106° (1 *мм*) и 1 *мл* иодистого этила запаивались в стеклянную трубку и нагревались в продолжение 6 *ч* при 120—130°. При перегонке содержимого трубки выделена основная фракция с т. кип.132—133°(1 *мм*); выход 4,5 *г* (64,3%); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 1,1394; найдено *MR* 66,78; вычислено для $C_9H_{13}O_5P_2N$ *MR* 66,67

Найдено %: P 21,82; 21,73
$C_9H_{13}O_5P_2N$. Вычислено %: P 21,60

Бесцветная жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях.

Действие этилового эфира бромуксусной кислоты на метиламид диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот. К 10 *г* (0,035 *мол*) амида, нагретому до 120°, из капельной воронки прибавлено 5,8 *г* (0,035 *мол*) этилового эфира бромуксусной кислоты. Смесь нагревалась при 120—130° в течение часа. При перегонке выделена основная фракция с т. кип. 161—163° (1 *мм*); Выход 6,5 *г* (67,6% от теорет.); n_D^{20}1,4490; d_4^{20} 1,1878; найдено *MR* 77,92; вычислено для $C_{11}H_{25}O_7P_2N$ *MR* 78,06

Найдено %: P 17,71; 18,00
$C_{11}H_{25}O_7P_2N$. Вычислено %: P 17,97

Бесцветная жидкость со слабым запахом, растворимая в органических растворителях.

Действие хлораля на метиламид диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот. К 9,18 *г* (0,032 *мол*) амида из капельной воронки прибавлено 4,7 *г* (0,032 *мол*) хлораля при комнатной температуре. Реакция сопровождалась повышением температуры смеси и выделением хлористого этила. После окончания реакции сырой продукт перегонялся в вакууме. При 1 *мм* выделена фракция с т. кип. 152—153° в количестве 7,8 *г* (65,5%); n_D^{20} 1,4606; d_4^{20} 1,3077; найдено *MR* 77,56; вычислено для $C_9H_{19}O_6P_2NCl_2$ *MR* 77,56

Найдено %: P 17,11; 17,10
$C_9H_{19}O_6P_2NCl_2$. Вычислено %: P 16,76

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием диалкилхлорфосфатов и диалкилхлорфосфитов с натриевыми производными алкиламидов диалкилфосфорных кислот синтезированы фосфоразоторганические соединения общих формул

$$\text{I)}\quad (RO)_2\underset{\underset{O(S)}{\|}}{P} - \underset{\underset{R^1}{|}}{N} - \underset{\underset{O(S)}{\|}}{P}(OR)_2,$$

где R — C_3H_7; i - C_3H_7; C_4H_9; i - C_4H_9; $(CH_3)_2N$ и R^1— CH_3; C_2H_5;

$$\text{II) } (RO)_2\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{P}} - \underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{N}} - P(OR)_2,$$

где R — C_2H_5; C_3H_7; i - C_3H_7 и R^1— CH_3; C_2H_5.

2. Определены физические константы полученных веществ, исследованы некоторые химические свойства и инсектицидная активность.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
18. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева и др. Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1047—1052.
2. W. Perkow, Ber. 87, 755 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

П. И. АЛИМОВ и И. В. ЧЕПЛАНОВА

АЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭФИРОВ α-ОКСИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

При изучении свойств смешанных ангидридов, состоящих из остатков различных карбоновых и диэтилфосфористой кислот вида $RCOOP(OC_2H_5)_2$ [1], нами было найдено, что они легко вступают в реакцию взаимодействия с альдегидами, образуя ацильные производные эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот

$$RCOOP(OC_2H_5)_2 + R'CHO \rightarrow R'CH\begin{cases} OCOR \\ \underset{\displaystyle O}{\overset{}{P}}(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Так как органические соединения фосфора этого ряда известны не были, то в настоящем сообщении мы приводим данные об их свойствах и о другом более удобном способе получения. Синтез веществ по второму методу осуществлялся взаимодействием хлористых ацилов с эфирами α-оксиалкилфосфиновых кислот, содержащих водород при α-углеродном атоме, в присутствии триэтиламина согласно уравнению

$$RCOCl + R'CH\begin{cases} OH \\ P(O)(OC_2H_5)_2 \end{cases} + (C_2H_5)_3N = R'CH\begin{cases} OCOR \\ P(O)(OC_2H_5)_2 \end{cases} + (C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Реакции проводились в растворе бензина при комнатной температуре и заканчивались нагреванием смесей при 50—60° в продолжение 1—1,5 *ч*. Значительно менее активными по отношению к хлористым ацилам оказались эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот, в которых водород при α-углеродном атоме замещен на какой-либо радикал. В условиях описанной реакции ацильные производные этих эфиров или совсем не образуются, или получаются с очень небольшими выходами. При проведении реакции в более жестких условиях выходы конечных продуктов несколько повышаются. Так, в результате нагревания ксилольного раствора хлористого ацетила, этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты и триэтиламина в течение 13 *ч* при 80—90° была получена смесь веществ с т. кип. 95—96° при 0,5 *мм*, состоящая из ацильного производного этилового эфира α-оксиизопропилфосфиновой кислоты (43%) и исходного эфира.

Этиловые эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот приготовлялись по методу Абрамова [2]. В таблице приведены константы и выходы синтезированных нами ацильных производных некоторых эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот.

Вещества, приведенные в таблице, представляют собой бесцветные или окрашенные в желтый цвет жидкости, перегоняющиеся в вакууме

Таблица

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Содержание P в %		Выход в %
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$CH_3\cdot CH(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	93—93,5 (0,5)	1,4271	1,1083	51,9	51,67	13,94; 13,87	13,83	76,8
2	$CH_3CH_2CH_2\cdot CH(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	111—112 (2)	1,4312	1,0649	61,28	60,9	12,53; 12,51	12,30	50,9
3	$C_6H_5\cdot CH(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	158—160 (2)	1,4917	1,1540	71,86	71,15	11,00; 11,19	10,8	55,6
4	$CH_3C_6H_4\cdot CH(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	168—169 (3)	1,4933	1,1333	76,97	75,77	10,33; 10,23	10,33	64
5	$(\alpha\text{-}C_4H_3O)\cdot CH(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	129—130 (0,5)	1,4694	1,1946	64,39	64,60	11,21; 11,18	11,23	39,1
6	$(\alpha\text{-}C_4H_3O)\cdot CH(OCO\cdot CH(CH_3)_2)PO(OC_2H_5)_2$	150—151 (1,5)	1,4637	1,1387	73,62	73,83	10,36; 10,07	10,2	67
7	$(\alpha\text{-}C_4H_3O)\cdot CH(OCO(CH_2)_4CH_3)PO(OC_2H_5)_2$	156—157 (0,5)	1,4640	1,1088	82,65	83,07	9,36; 9,09	9,33	37,5

без разложения; при кипячении их водных растворов с едким натром (10%-ный раствор) гидролизуются, образуя карбоновые и α-оксиалкилфосфиновые кислоты

$$R'CH(OCOR)P(O)(OC_2H_5)_2 + 3\,H_2O \rightarrow RCOOH + R'CH(OH)P(O)(OH)_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Разложение α-оксиалкилфосфиновых кислот в щелочной среде, вероятно, идет дальше [3]. Органические кислоты определялись титрованием щелочью после выделения из их солей серной кислотой и отгонки от других продуктов гидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие хлористого ацетила на этиловый эфир α-оксибутилфосфиновой кислоты

К раствору 17 *г* (0,081 *мол*) эфира α-оксибутилфосфиновой кислоты [т. кип. 141—142° (3 *мм*)] и 8,2 *г* (0,081 *мол*) триэтиламина в 150 *мл* бензина (т. кип. 70—120°) при перемешивании из капельной воронки прибавлено 6,4 *г* (0,081 *мол*) хлористого ацетила. Реакционная смесь выдерживалась при 65—70° в течение часа. После отделения хлористоводородного триэтиламина и удаления растворителя в вакууме остаток в количестве 20,4 *г* (100%) перегонялся из колбы Арбузова при 3 *мм*; получены фракции:

Фр. I, т. кип. 110—117°; 1,5 *г*
Фр. II, т. кип. 117—120°; 18 *г*

При перегонке фракции II получено 10,4 *г* (50,9%) вещества с т. кип. 111—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4312; d_4^{20} 1,0649; найдено *MR* 61,28; вычислено для $C_{10}H_{21}PO_5$ *MR* 60,9.

Найдено %: P 12,53; 12,51
$C_{10}H_{21}PO_5$. Вычислено %: P 12,30

Определение ацетильной группы. Навеска вещества 0,5346 *г* в растворе 15 *мл* 10%-ной NaOH кипятилась в течение часа. После подкисления серной кислотой растворитель отгонялся почти досуха. К остатку прибавлялась вода (2 раза), и отгонки повторялись; погоны титровались щелочью.

Найдено содержание ацетильной группы 17,21%
$C_{10}H_{21}PO_5$. Вычислено содержание ацетильной группы 17,06%

Ацетильное производное этилового эфира α-оксибутилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную, подвижную жидкость со слабым запахом, растворимую в органических растворителях. Аналогично были получены соединения № 1, 3 и 4.

Действие смешанного ангидрида диэтилфосфористой и уксусной кислот на масляный альдегид

К 8,77 *г* (0,034 *мол*) этилового эфира пирофосфористой кислоты прибавлено 2,04 *г* (0,034 *мол*) уксусной кислоты, и смесь нагревалась в течение 10 *мин* при 100—115°. К полученному таким образом смешанному ангидриду диэтилфосфористой и уксусной кислот [1] прибавлено 2,45 *г* (0,034 *мол*) масляного альдегида, и смесь нагревалась в течение 45 *мин*

при 130—140°. При перегонке из колбы Арбузова при 4 *мм* получены фракции:

Фр. I, т. кип. 47—80°; 4,5 *г*
Фр. II, т. кип. 80—137°; 6 *г*
Остаток 1,5 *г*

Из фракции II при перегонке выделено 2,2 *г* вещества (25,6%) с т. кип. 123—125° (5 *мм*): n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 1,0672; найдено *MR* 61,23; вычислено для $C_{10}H_{21}PO_5$ *MR* 60,9.

Найдено %: P 12,68; 12,64
$C_{10}H_{21}PO_5$. Вычислено %: P 12,3

Найдено содержание ацетильной группы 17,29%
$C_{10}H_{21}PO_5$. Вычислено содержание ацетильной группы 17,06%

Действие хлорангидрида изомасляной кислоты на этиловый эфир α-оксифурфурилфосфиновой кислоты

К смеси 13,8 *г* (0,1 *мол*) диэтилфосфористой кислоты и 9,6 *г* (0,1 *мол*) фурфурола прибавлено несколько капель насыщенного раствора метилата натрия в метиловом спирте [2]. Температура смеси при этом поднялась до 73°. Смесь нагревалась в течение часа при 95—100° и затем охлаждалась.

К полученному сырому эфиру α-оксифурфурилфосфиновой кислоты в растворе 150 *мл* бензина (т. кип. 70—125°) при перемешивании прибавлено 10,1 *г* (0,1 *мол*) триэтиламина и затем из капельной воронки 10,65 *г* (0,1 *мол*) хлорангидрида изомасляной кислоты. Смесь выдерживалась при 65—70° в течение часа. После отделения хлористоводородного триэтиламина и удаления растворителя в вакууме остаток в количестве 28 *г* (93,3%) перегонялся при 1 *мм;* получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 143°; 1,5 *г*
Фр. II, т. кип. 143—147°; 22,6 *г*
Остаток 1,5 *г*

Из фракции II после перегонки получено 20,1 *г* (67%) вещества с т. кип. 150—151° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4637; d_4^{20} 1,1383; найдено *MR* 73,62; вычислено для $C_{13}H_{21}O_6P$ *MR* 73,83.

Найдено %: P 10,36; 10,07
$C_{13}H_{21}O_6P$. Вычислено %: 10,2

Вещество представляет собой густую жидкость желтого цвета без запаха, хорошо растворимую в органических растворителях и плохо — в воде. Аналогично были получены соединения № 5 и 7.

ВЫВОДЫ

1. При действии хлорангидридов уксусной, масляной и изомасляной кислот на некоторые эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот, содержащих водород при α-углеродном атоме, получены соответствующие ацильные производные этих эфиров и определены их физические константы.

2. Установлено, что аналогичные соединения получаются при взаимодействии смешанных ангидридов, состоящих из остатков различных карбоновых и диэтилфосфористой кислот, с альдегидами.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
18.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 409.
2. В. С. Абрамов, ЖОХ 22, вып. 4, 647 (1952).
3. В. С. Абрамов, Л. П. Семенова и Л. Г. Семенова, ДАН 84, № 2, 281 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

О. А. РЕУТОВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛАМИ, ПРИВОДЯЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

В 1929 г. Несмеянов [1] открыл диазометод синтеза металлоорганических соединений, который заключается в разложении двойных диазониевых солей порошками металлов:

$$ArN_2X \cdot MeX_n \xrightarrow{Me'} Ar_mMeX_{p-m} \text{ или } Ar_nMe'X_{q-n}$$

(p и q — валентности металлов Me и Me′). Реакция Несмеянова была применена для синтеза металлоорганических соединений ртути [2—6], олова [7, 8], свинца [9, 10], мышьяка [11—13], сурьмы [14—22], висмута [23] и таллия [24].

До настоящего времени считалось общепризнанным, что реакция Несмеянова представляет собой гомолитический процесс, протекающий через стадию образования нейтральных радикалов. Эти представления, утвердившиеся главным образом в результате исследований Уотерса [25], основаны на том, что при реакции Несмеянова выделены такие побочные продукты, которые могут образоваться только в результате реакций нейтральных радикалов $Ar^{\cdot}$ и $Cl^{\cdot}$ (углеводороды ArH, продукты хлорирования растворителей). Однако эти продукты могут быть результатом побочных реакций, в то время как основная реакция, приводящая к образованию металлоорганического соединения, может быть гетеролитической.

Марковской показано [26], что двойные диазониевые соли в условиях реакции Несмеянова способны диссоциировать с образованием свободного хлористого арилдиазония. Разложение же хлористого арилдиазония порошком металла (или термическое разложение) естественно приводит к образованию свободных радикалов, реагирующих с растворителем. Однако эта побочная реакция, повидимому, не может иметь прямого отношения к взаимодействию двойной диазониевой соли с металлом, которое приводит к образованию металлоорганического соединения.

Мы исследовали [27] зависимость скорости реакций

$$p\text{-}XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl + Fe \rightarrow XC_6H_4(C_6H_5)SbCl_3 + N_2 + FeCl_2$$

от характера заместителя X.

Оказалось, что заместители X увеличивают скорость реакций в той же последовательности, в которой возрастают их электронодонорные свойства:

$$O_2N < Cl < H < CH_3 < C_2H_5O$$

Так как величина электронной плотности не является определяющим фактором при радикальных реакциях (см., например, [28]), то столь простая зависимость скорости реакции от электроотрицательных свойств заместителей не понятна, если считать указанную реакцию гомолитической.

---

* Сообщение с кафедры А. Н. Несмеянова.

Наоборот, наблюдаемая зависимость может быть объяснена предположением о гетеролитическом характере разложения двойных солей порошком железа, например, по следующей схеме:

$$\left[X-C_6H_4-SbCl_5\right]^- C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N \ (A) + Fe \longrightarrow \left[X-C_6H_4-SbCl_3 \ (Cl\ Cl + Fe)\right]^- C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[X-C_6H_4-\ddot{S}bCl_3\right]^- C_6H_5 \vdots -\overset{+}{N}\equiv N \ (B) \longrightarrow X-C_6H_4-Sb(C_6H_5)Cl_3 + N_2$$

Естественно, что гетеролитическое разложение промежуточно образующейся двойной соли (B) (присоединение $C_6H_5^+$ по свободной электронной паре атома сурьмы) должно облегчаться заместителями I рода и затрудняться заместителями II рода.

Зависимость скорости разложения солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}YC_6H_4N_2Cl$ от характера заместителя Y [26] также согласуется (см. стр. 946) с предположением о гетеролитическом механизме рассматриваемой реакции (с возрастанием электронодонорных свойств заместителей скорость реакции уменьшается:

$$H > CH_3 > C_2H_5O^*)$$

---

* В случае, если Y — заместитель II рода (NO_2, $COOC_2H_5$), двойные диазониевые соли заметно диссоциированы в ацетоновом растворе и при действии порошка железа протекают две реакции: разложение двойной соли и разложение свободного арилдиазония.

Можно провести параллель между способностью к легкой диссоциации двойных солей $C_6H_5SbCl_4 \cdot p\text{-}YC_6H_4N_2Cl$ (а также, повидимому, любых двойных солей $MeCl_n \cdot pYC_6H_4N_2Cl$), (где Y — заместитель II рода) и способностью диазосоединений $p\text{-}YC_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N\,Cl^-$ (где Y — заместитель II рода) легко вступать в реакцию азосочетания. Причина обоих явлений, повидимому, аналогична.

Как известно, например, хлористый *p*-нитрофенилдиазоний легко вступает в азосочетание благодаря тому, что нитрогруппа, оттягивая электроны, создает частичный положительный заряд на концевом атоме азота диазогруппы:

$$O_2\overset{+}{N}-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv\overset{\delta+}{N}\ Cl^- + \overset{\delta-}{H}-C_6H_4-\ddot{N}(CH_3)_2 \longrightarrow O_2\overset{+}{N}-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Обратимая диссоциация, к которой в той или иной степени способны все двойные диазониевые соли, в известной мере аналогична реакции азосочетания, например:

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv\ddot{N}\ \ \overset{-}{[:\ddot{C}l:SbCl_4-C_6H_5]} \rightleftharpoons Ar-N=N-Cl + SbCl_4-C_6H_5$$

В обеих реакциях катион диазония ковалентно связывается с атомом (углерода в первом и хлора — во втором случае) за счет чужой электронной пары. Ясно, что диссоциация двойной соли, смысл которой заключается в отнятии катионом арилдиазония аниона хлора от атома сурьмы, как и азосочетание, должна облегчаться заместителями II рода:

$$O_2\overset{+}{N}-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv\overset{\delta+}{N}\ \ [:\ddot{C}l:SbCl_4-C_6H_5] \rightleftharpoons O_2\overset{+}{N}-C_6H_4-N=N-Cl + SbCl_4-C_6H_5$$

С этой точки зрения понятно, почему хлористый 2,4-динитрофенилдиазоний — один из наиболее энергичных реагентов при азосочетании — вовсе не способен образовывать двойные диазониевые соли.

К аналогичным выводам приводит изучение устойчивости двойных диазониевых солей типа $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$*, обычно легко разлагающихся в ацетоне или этилацетате по уравнению:

$$ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl \rightarrow ArAr'SbCl_3 + N_2$$

В таблице приведены двойные диазониевые соли арилдихлорстибинов, полученные по реакции:

$$ArSbCl_2 + Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3 \rightarrow ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl + FeCl_3.$$

Устойчивость солей типа $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$, как видно из таблицы, различна и зависит от характера как Ar′, так и Ar [29]. Заместители

Таблица**

Устойчивость двойных солей $X-C_6H_4-SbCl_2 \cdot Y-C_6H_4-N_2Cl$ в зависимости от характера X и Y

№ по пор.	Заместитель Y	Заместитель X			
		p-O_2N—	p-H_2NO_2S—	p-H—	p-CH_3—
1	p-O_2N—	—	—	—	—
2	m-O_2N—	—	—	—	—
3	p-C_2H_5OOC—	—	—	—	—
4	p-CH_3—C(=O)—	+	—	—	—
5	p-H—	+	+	+	—
6	p-CH_3—	+		+	+
7	p-CH_3O—	+		+	+
8	p-C_2H_5O—		+	+	
9	p-$(CH_3)_2N$—	+	+	+	+

I рода в радикале сурьмяноорганического компонента понижают, а в радикале диазокомпонента повышают устойчивость двойных солей. Наоборот, заместители II рода в радикале сурьмяноорганического компонента повышают, а в радикале диазокомпонента понижают устойчивость двойных солей.

* В приведенной на стр. 944 схеме предполагается образование двойных солей этого типа (В) в качестве промежуточных соединений.

** Знак + означает, что двойная соль получена; знак —, что соль не способна существовать (разлагается); незаполненная клетка означает, что такая соль не исследовалась.

Многие соли (особенно те, которые содержат заместитель II рода в радикале диазокомпонента и заместитель I рода в радикале сурьмяноорганического компонента) не способны к существованию и при всех попытках их получения сразу же разлагаются с образованием треххлористой диарилсурьмы. Это явление, повидимому, невозможно понять, если стоять на общепринятой в настоящее время точке зрения, согласно которой разложение двойных диазониевых солей — реакция радикальная:

$$ArSbCl_2 \cdot Ar' \vdots N_2 \vdots Cl \longrightarrow ArAr'SbCl_3 + N_2$$

Если, напротив, предположить, что эта реакция — гетеролитическая

$$[Ar-\ddot{S}bCl_3]^- \; Ar' \vdots \overset{+}{N}{\equiv}N \longrightarrow ArAr'SbCl_3 + N_2$$

то зависимость устойчивости солей $ArSbCl_2 \cdot Ar'N_2Cl$ от характера Ar и Ar′ может быть объяснена.

Повидимому, неустойчивость двойных диазониевых солей с ориентантами II рода в радикале диазокомпонента обусловлена взаимодействием между анионом сурьмяноорганического соединения и катионом арилдиазония, которое в свою очередь является результатом наличия, с одной стороны, свободной электронной пары у атома сурьмы и, с другой стороны, наличием частичного положительного заряда на углеродном атоме бензольного кольца, связанном с азотом, благодаря оттягиванию электронов заместителем II рода, например:

$$C_6H_5-\ddot{S}bCl_2 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{+}{N}{\equiv}N \; FeCl_4^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\ddot{S}bCl_3 \cdots \overset{\delta+}{C_6H_4}(\overset{+}{N}{\equiv}N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + FeCl_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-SbCl_3 \cdots \overset{\delta+}{C_6H_4}(\cdots N{\equiv}N)-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-SbCl_3-C_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}O + N_2$$

Введение в орто- или параположение радикала фенилдихлорстибина заместителя II рода должно привести к оттягиванию свободной электронной пары сурьмы по направлению к бензольному кольцу, в результате

$$\left[O_2\overset{+}{N}-C_6H_4-\ddot{S}bCl_3\right]^- \; \overset{+}{N}{\equiv}N-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

чего взаимодействие атома сурьмы с углеродным атомом радикала диазония будет уменьшено, а следовательно, устойчивость двойной соли возрастет. Этим, вероятно, и объясняется способность *p*-нитрофенилдихлор-

стибина давать устойчивые двойные соли с арилдиазонийгалогенидами даже в том случае, когда радикал диазония содержит заместитель II рода (ацетил).

Изложенные выше данные заставляют нас пересмотреть общепринятые в настоящее время представления о гомолитическом характере синтеза металлоорганических соединений через двойные диазониевые соли (и в первую очередь реакции Несмеянова) и высказать предположение о гетеролитическом характере этих реакций.

В заключение рассмотрим вопрос о связи реакции Несмеянова с реакцией Уотерса. Согласно Уотерсу [25], в ходе реакции Несмеянова при восстановлении двойной диазониевой соли образуется свободный металл, который реагирует с арилдиазонийгалогенидом по радикальному механизму, например:

$$ArN_2Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow ArN_2Cl + Hg + CuCl_2$$

$$Ar \vdots N_2 \vdots Cl + \cdot Hg \cdot \rightarrow Ar-Hg-Cl + N_2$$

Эта гипотеза, однако, противоречит ряду фактов.

1) При разложении двойной соли $C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2$ порошком серебра, как и в случае порошка меди, образуется фенилмеркурхлорид [30]

$$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + 2\,Ag \rightarrow C_6H_5-HgCl + 2\,AgCl + N_2.$$

Однако в данном случае эта реакция заведомо не может проходить через стадию образования свободной ртути, так как металлическое серебро не способно вытеснить ртуть из сулемы. Совершенно аналогично разложение двойных солей

$$(ArN_2Cl)_n \cdot SnCl_4,\ (ArN_2Cl)_n \cdot PbCl_4,\ (ArN_2Cl)_n \cdot PbCl_2 \text{ и } ArN_2Cl \cdot SbCl_3$$

порошком меди не может идти через стадию образования свободного металла, а между тем, оно приводит к получению олово-, свинцово- и сурьмяноорганических соединений соответственно.

2) Если бы реакция Несмеянова проходила через стадию образования свободного металла, ее область применения принципиально не должна бы отличаться от области применения реакции Уотерса. Однако например, висмуторганические, таллийорганические и свинцовоорганические соединения могут быть получены только при помощи первой реакции.

3) Наконец, из круга явлений, охватываемых гипотезой о промежуточном образовании свободного металла, выпадают реакции разложения порошками металлов двойных солей типа

$$ArSbCl_2 \cdot ArN_2Cl,\ Ar_2SbCl \cdot ArN_2Cl,\ ArSbCl_4 \cdot ArN_2Cl \text{ и } Ar_2SbCl_3 \cdot ArN_2Cl,$$

приводящие к образованию новых связей углерод-металл. Здесь промежуточное образование свободного металла вовсе исключается, а между тем по своему характеру и условиям протекания такие реакции совершенно аналогичны реакциям разложения двойных солей типа $ArN_2Cl \cdot MeCl_n$.

Наоборот, если предположить, что реакция Уотерса (полностью или хотя бы преимущественно) протекает через стадию промежуточного образования двойных диазониевых солей хлоридов металлов

$$n\,ArN_2Cl + Me \rightarrow n\,Ar\cdot + n\,N_2 + MeCl_n$$

$$ArN_2Cl + MeCl_n \rightarrow ArN_2^+[MeCl_{n+1}]^- \xrightarrow{Me} Ar-MeCl_{n-1}$$

становятся понятными характерные особенности обеих реакций (Несмеянова и Уотерса), которые были не ясны до сих пор.

1) Становится понятным, почему образование Ar — HgCl из ArN_2Cl

и Hg идет, по Мак-Клюру и Лоури [31], в водной среде, а сурьмяноорганические и мышьяковоорганические соединения в этих условиях не образуются. Дело в том, что $SbCl_3$ и $AsCl_3$, образующиеся при взаимодействии ArN_2Cl с Sb и As соответственно, гидролизуются водой и не могут дать двойных диазониевых солей $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$ и $ArN_2Cl \cdot AsCl_3$. При реакции же ArN_2Cl со ртутью образующаяся сулема не гидролизуется и может дать двойную соль $ArN_2Cl \cdot HgCl_2$. Так как известно, что реакция

$$ArN_2Cl \cdot HgCl_2 + Cu \rightarrow Ar - HgCl + N_2 + CuCl_2$$

может протекать в водной среде [32], то естественно предположить, что разложение $ArN_2Cl \cdot HgCl_2$ мелкораздробленной ртутью в водной среде также приводит к образованию Ar — HgCl

$$ArN_2Cl \cdot HgCl_2 \xrightarrow[(H_2O)]{Hg} Ar - HgCl$$

Проведенные нами с Ю. Г. Бунделем опыты подтвердили это предположение *.

2) Можно представить себе, почему по реакции Уотерса, в отличие от реакции Несмеянова, не образуются металлоорганические соединения висмута и таллия. Причина, вероятно, заключается в том, что реакция ArN_2Cl с Bi и Tl не идет на холоду. При повышенной же температуре равновесие

$$ArN_2Cl \cdot MeCl_3 \rightleftarrows ArN_2Cl + MeCl_3.$$

может быть сильно сдвинуто вправо, и металлом разлагается не двойная диазониевая соль, а свободный арилдиазонийгалогенид, что не приводит в случае этих металлов к образованию металлоорганического соединения.

То, что по реакции Уотерса не образуются свинцовоорганические соединения, хотя ArN_2Cl медленно реагирует с Pb на холоду, также неудивительно, так как свинцовоорганические соединения и по методу Несмеянова образуются из двойных солей $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot PbCl_2$ и $C_6H_5N_2Cl \cdot$ $\cdot PbCl_2$ с ничтожным выходом.

3) При применении вместо свободного арилдиазония двойных диазониевых солей хлористого цинка для синтеза сурьмяноорганических соединений [33] реакция, повидимому, идет по схеме

$$а)\ 3\,(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2 \xrightarrow{2Sb} 2\,SbCl_3 + 6\,C_6H_5\cdot + 3\,N_2 + 3\,ZnCl_2,$$

$$б)\ (C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2 + 2\,SbCl_3 \rightleftarrows 2\,C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3 + ZnCl_2,$$

$$в)\ C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3 \xrightarrow{Sb} \text{сурьмяноорганические соединения.}$$

Если образование сурьмяноорганических соединений при действии металлической сурьмы на двойную диазониевую соль хлористого цинка действительно протекает через промежуточную стадию образования двойной диазониевой соли треххлористой сурьмы — $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$, то, очевидно, что разложение $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ металлической сурьмой в тех же условиях должно приводить к образованию сурьмяноорганических соединений с более высоким выходом.

Мэкин и Уотерс сообщают [33], что при разложении $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ сурьмяноорганические соединения образуются с выходом 26% (считая на исходный амин), а при разложении $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ — только с выходом 11%. Эти данные противоречат нашему предположению. Однако

* Реакция Мак-Клюра и Лоури может быть представлена в виде следующего цепного процесса:

$$2ArN_2Cl + Hg \rightarrow HgCl_2 + 2Ar\cdot + 2N_2;$$

$$ArN_2Cl + HgCl_2 \rightarrow ArN_2Cl \cdot HgCl_2;$$

$$ArN_2Cl \cdot HgCl_2 + Hg \rightarrow Ar - HgCl + N_2 + HgCl_2 \text{ и т. д.}$$

повторение опытов указанных авторов показало, что ими выделялась из продуктов реакции лишь часть образующихся сурьмяноорганических соединений (именно триарилдихлорстибины) и, таким образом, приведенные выше цифры не соответствуют суммарному выходу сурьмяноорганических соединений. В действительности из $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ образуются сурьмяноорганические соединения с выходом 36%, а из $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ — с выходом 46%.

Такие результаты находятся в соответствии с вышеприведенной схемой реакции. Понятен также и тот обнаруженный нами факт, что прибавление в реакционную смесь избытка хлористого цинка уменьшает выход сурьмяноорганических соединений.

Возвращаясь к реакции Несмеянова, отметим, что диссоциация двойных диазониевых солей

$$ArN_2Cl \cdot MeCl_n \rightleftarrows ArN_2Cl + MeCl_n$$

с образованием свободного арилдиазонийхлорида, увеличивающаяся с повышением температуры, должна понижать выход металлоорганического соединения. В связи с этим понятно, почему оптимальные условия большинства реакций Несмеянова заключаются в проведении разложения двойных солей при охлаждении. Исключение составляет синтез сурьмяноорганических соединений, проводимый приблизительно при 75° (общий выход сурьмяноорганических соединений достигает 80%), однако при разложении $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$ при 0° (порошком железа) достигаются еще более высокие выходы сурьмяноорганических соединений [21]. Так как заместители II рода увеличивают степень диссоциации двойных диазониевых солей $XC_6H_4N_2Cl \cdot MeCl_n$, то для подавления такой диссоциации, например, в случае синтеза ртутноорганических соединений $XC_6H_4—HgCl$ (где X = NO_2, SO_3H, COOH и т. п.), приходится применять охлаждение от —10 до —70° [4].

Следует, наконец, отметить, что предположение, согласно которому реакция Уотерса протекает через стадию образования двойных диазониевых солей, может относиться только к элементам, являющимся металлами (Hg, Sb, Sn и т. п.). Для неметаллов (S, Se, Te), хлориды которых не дают устойчивых двойных солей с хлоридами арилдиазониев, механизм взаимодействия с ArN_2Cl будет, несомненно, иной, радикальный. Должны также быть такие пограничные элементы, которые могут образовывать элементоорганические соединения при реакции с ArN_2Cl одновременно двумя различными путями: а) путем радикальной реакции ArN_2Cl с элементом Э и б) путем гетеролитической реакци элемента Э с промежуточно образующейся солью $ArN_2Cl \cdot ЭCl_n$. Возможно, что таким пограничным элементом является, например, мышьяк, хлорид которого дает с ArN_2Cl только непрочные двойные соли.

ВЫВОДЫ

1. Разложение двойных диазониевых солей хлоридов металлов металлическими порошками, приводящее к образованию металлоорганических соединений (реакция Несмеянова), носит гетеролитический характер.

2. Синтез металлоорганических соединений взаимодействием арилдиазонийхлоридов с порошками металлов (реакция Уотерса) протекает через стадию промежуточного образования двойных диазониевых солей хлоридов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, ЖРХО 61, 1393 (1929); Ber. 62, 1010 (1929).
2. А. Н. Несмеянов и Э. И. Кан, ЖРХО 61, 1407 (1929); Ber. 62, 1018 (1929).
3. А. Н. Несмеянов и И. Т. Эскин, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 116.

4. А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Глушнев, П. Ф. Епифанский и А. И. Флегонтов, ЖОХ **4**, 713 (1934); Ber, 67, 130 (1934).
5. А. Н. Несмеянов, и Л. Г. Макарова, ЖОХ **1**, 598 (1931).
6. А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, ЖОХ **11**, 382 (1941).
7. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков и В. А. Климова, Ber. **68**, 1877 (1935); К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов и В. А. Климова, ЖОХ **6**, 167 (1936).
8. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, ДАН **87**, 431 (1952).
9. Н. К. Гипп, К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, ЖОХ **7**, 172 (1936).
10. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков и М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН **1945**, 552.
11. W. Waters, W. Hanby, J. Chem. Soc. **1946**, 1029.
12. О. А. Реутов и Ю. Г. Бундель, Вестник МГУ № 8, 85 (1955).
13. О. А. Реутов и Ю. Г. Бундель, ЖОХ **25**, 2324 (1955).
14. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, 416.
15. О. А. Реутов, ДАН **87**, 73 (1952).
16. О. А. Реутов и А. Марковская, ДАН **98**, 979 (1954).
17. О. А. Реутов, А. Марковская и А. Н. Ловцова, ДАН **99**, 269 (1954).
18. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и П. Г. Кноль, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 410.
19. О. А. Реутов, ДАН **87**, 991 (1952).
20. О. А. Реутов и В. В. Кондратьева, ЖОХ **24**, 1259 (1954).
21. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и О. А. Птицына, ДАН **91**, 1341 (1953).
22. О. А. Реутов и А. Марковская, ДАН **99**, 543 (1954).
23. Т. К. Козминская, М. М. Надь и К. А. Кочешков, ЖОХ **16**, 891 (1946).
24. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, ДАН **87**, 417 (1952).
25. У. А. Уотерс, Химия свободных радикалов, Оксфорд, 1946, ИЛ, М., 1948, стр. 178.
26. А. Марковская, Синтез смешанных сурьмяноорганических соединений через диазосоединения. Диссертация, М., 1955.
27. О. А. Реутов, А. Марковская и Р. Е. Мардалейшвили, ДАН **104**, 253 (1955).
28. Hey, Quartererby Rev. 8, 308 (1954).
29. О. А. Реутов и О. А. Птицына, ДАН **102**, 291 (1955).
30. А. Н. Несмеянов, Уч. Зап. МГУ, вып. 3, 291 (1934).
31. R. Mc Clure, A. Lowry, J. Am. Chem. Soc. 53, 319 (1931).
32. Англ. пат. 638565; Chem. Abst. 44, 9478 f (1950)
33. F. Makin, W. Waters, J. Am. Chem. Soc. 53, 319 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 12. СТЕРЕОХИМИЯ ЛАКТОНОВ Δ^4-ОКТАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Как уже было установлено ранее [1], лактонизация непредельных циклических орто-дикарбоновых кислот существенно зависит от их пространственного строения, и эта реакция представляет значительный интерес для изучения вопросов стереохимии циклических соединений. С этой целью нами была подробно изучена лактонизация описанных в предыдущих сообщениях [2] четырех изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот (I), (X), (XIII) и (XIX), причем наличие в нашем распоряжении изомерных полуэфиров, отвечающих кислотам (I) и (XIII), позволило не только доказать структуру образующихся лактонов, но и точно установить их пространственную конфигурацию

COOH COOH (I) COOH COOH (X) COOH COOH (XIII) COOH COOH (XIX)

Оказалось, что син-цис-дикарбоновая кислота (I) при действии хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте легко и с хорошим выходом лактонизуется с образованием описанной ранее [3] син-цис-γ-лактокислоты (II), дающей с диазометаном кристаллический син-цис-γ-лактоэфир (III), который легко получается также и при лактонизации син-цис-полуэфира (IV), имеющего свободную карбоксильную группу при C_1.

Эти данные с несомненностью доказывают, что в образовании лактона из син-цис-кислоты (I) участвует исключительно карбоксильная группа при C_1 и, следовательно, получающаяся син-цис-γ-лактокислота (II) имеет строение γ-лактона. Син-цис-γ-лактоэфир (III) с экваториальным расположением карбоксильной группы при C_2 оказался не способным к изомеризации метилатом натрия и в этих условиях только омыляется в исходную син-цис-γ-лактокислоту (II).

Как и следовало ожидать, изомерный син-цис-полуэфир (V) с этерифицированным карбоксилом при C_1 оказался совершенно не способным к лактонизации и при действии хлористого водорода в уксусной кислоте он лишь изомеризуется с перемещением двойной связи в положение между циклами, что отмечалось нами ранее на других подобных примерах [1]. Образующийся при этом новый полуэфир (VI) способен давать с диазометаном диэфир (VII), а при омылении образует цис-дикарбоновую кислоту (VIII), превращающуюся при кипячении с хлористым ацетилом в цис-ангидрид (IX). Тот факт, что цис-кислота (VIII) не гидрируется с Pt-катализатором при обычных условиях указывает, что она имеет строение $\Delta^{9(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты с двойной связью между циклами.

Индекс (е) обозначает экваториальное расположение заместителя, индекс (р) — полюсное расположение.

Рассмотрение молекулярных моделей полностью подтверждает полученные результаты:

Пространственная конфигурация син-цис-кислоты (I) такова, что в ее лактонизации может участвовать только направленная в сторону двойной связи полюсная карбоксильная группа при C_1 с образованием син-цис-γ-лактокислоты (II), в которой сохраняется экваториальное положение карбоксильной группы при C_2, благодаря чему отвечающий ей син-цис-γ-лактоэфир (III) оказывается не способным к изомеризации под влиянием метилата натрия. По этой же причине изомерный син-цис-полуэфир (V) с этерифицированным карбоксилом при C_1 не способен к лактонизации, что и приводит к перемещению двойной связи в положение между циклами с образованием дикарбоновой кислоты (VIII), более плоский характер молекулы которой делает ее также не способной

к лактонизации, благодаря значительному удалению карбоксилов от двойной связи при C_4—C_{10}.

В соответствии с молекулярными моделями син-транс-кислота (X), имеющая диэкваториальное (е — е) расположение карбоксилов, лактонизуется труднее изомерной ей син-цис-кислоты (I) и только с выходом ~40% дает при этом син-транс-γ-лактокислоту (XI) с полюсным расположением карбоксильной группы при C_2. Как показывают модели, лактонизация син-транс-кислоты (X) может также происходить только за счет карбоксила при C_1, но эта реакция сопровождается в данном случае изгибом циклогексанового кольца и соответствует лактонизации неустойчивой формы син-транс-кислоты (Xa) с диполюсным (р — р) расположением карбоксилов. Именно этим обстоятельством и объясняется, по всей вероятности, отмеченный выше факт затрудненной лактонизации син-транс-кислоты (X).

При действии диазометана син-транс-γ-лактокислота (XI) дает отвечающий ей лактоэфир (XII) с полюсным расположением карбометоксильной группы при C_2, вследствие чего он легко изомеризуется метилатом натрия, в описанную выше син-цис-γ-лактокислоту (II).

Все эти данные, доказывающие γ-лактонную структуру син-цис- и син-транс-γ-лактокислот (II) и (XI), были подтверждены инфракрасными спектрами. Снятые в растворе четыреххлористого углерода спектры γ-лактоэфиров (III) и (XII) дали одинаковые в обоих случаях две карбоксильные полосы поглощения при 1740 и 1780 $см^{-1}$. Первая из этих полос отвечает наличию свободной карбометоксильной группы, тогда как полоса при 1780 $см^{-1}$ указывает, что в γ-лактоэфирах (III) и (XII) имеется γ-лактонное кольцо, построенное с несколько большим напряжением, чем для простейших γ-лактонов [4].

Совершенно иначе ведут себя при лактонизации изомерные анти-цис- и анти-транс-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновые кислоты (XIII) и (XIX). Оказалось, что при действии хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте на анти-цис-кислоту (XIII) образуется смесь равных количеств анти-цис-δ-лактокислоты (XIV) и хлорсодержащей дикарбоновой кислоты (XV), легко разделяемых путем кристаллизации.

Хлордикарбоновая кислота (XV), по составу отвечающая продукту присоединения хлористого водорода по двойной связи, содержит подвижный хлор при C_{10} и при кипячении с водой легко дает лактокислоту (XIV). При омылении 5%-ным раствором едкого натра хлордикарбоновая кислота (XV) с хорошим выходом превращается в описанную выше непредельную дикарбоновую кислоту (VIII) с двойной связью между циклами, полученную из син-цис-полуэфира (V). Образование из изомерных син-цис- и анти-цис-кислот (I) и (XIII) одной и той же дикарбоновой кислоты (VIII) подтверждает полученные ранее данные [2] о том, что эти

кислоты являются эпимерами по водороду при C_9, так как только в этом случае уничтожение общего центра ассиметрии может приводить к одной $\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоте (VIII).

На основании изучения химических превращений анти-цис-полуэфира (XVII) и рассмотрения молекулярной модели анти-цис-кислоты (XIII) удалось решить вопрос о структуре анти-цис-δ-лактокислоты (XIV). Оказалось, что полуэфир (XVII) при действии хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте вместо возможного лактоэфира, с хорошим выходом дает чистую анти-цис-δ-лактокислоту (XIV), образующую с диазометаном анти-цис-δ-лактоэфир (XVI), который не способен к изомеризации метилатом натрия. Это указывает, что в лактонизации анти-цис-кислоты (XIII) участвует, как и в случае кислот (I) и (Xa), полюсный карбоксил (при C_2), в результате чего лактокислота (XIV) должна иметь δ-лактонное кольцо.

Эти данные вполне отвечают молекулярной модели анти-цис-кислоты (XIII)

анти-цис-кислота

анти-цис-δ-лактокислота

анти-транс-кислота

Как видно из модели, в анти-цис-кислоте (XIII) экваториальное расположение карбоксила при C_1 исключает образование γ-лактона, и лактонизация может проходить только за счет полюсного карбоксила при C_2, приводя к анти-цис-δ-лактокислоте (XIV). В соответствии с этим

лактоэфир (XVI) содержит экваториальную карбометоксильную группу при C_1 и поэтому не должен изомеризоваться метилатом натрия, а лактонизация полуэфира (XVII) должна приводить в результате легкого ацидолиза эфирной группы при C_2 к лактокислоте (XIV).

Все эти данные о δ-лактонной структуре анти-цис-лактокислоты (XIV) отвечают полученным нами ранее фактам о лактонизации анти-цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [1] и были подтверждены изучением инфракрасного спектра анти-цис-δ-лактоэфира (XVI). Оказалось, что этот лактоэфир имеет характерную для δ-лактонов карбонильную полосу поглощения 1765 *см*$^{-1}$, резко отличную от полосы поглощения γ-лактоэфиров (III) и (XII). Тот факт, что эта полоса заметно сдвинута в коротковолновую часть спектра по сравнению с простейшими δ-лактонами [4], может быть объяснен наличием значительного напряжения в бициклической δ-лактокислоте (XIV), приводящего к сильно деформированной «кресельной» форме кольца В.

Как следует из молекулярных моделей, анти-транс-кислота (XIX) благодаря диэкваториальному (е — е) расположению карбоксилов не должна быть способна к лактонизации. Это подтвердилось экспериментально, так как оказалось, что эта кислота после нагревания с хлористым водородом в уксусной кислоте практически количественно возвращается без изменения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Син-цис-γ-лактокислота (II)

К 30 *мл* насыщенного раствора сухого хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте прибавляли 2,7 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (I) с т. пл. 172° [2], и смесь нагревали 1 *ч* при 60°. После отгонки уксусной кислоты в вакууме кристаллический остаток промывали на фильтре эфиром. Кристаллизация из 10%-ного водного ацетона дала 2,2 *г* син-цис-γ-лактокислоты (II) с т. пл. 175—176°, фенациловый эфир которой имеет т. пл. 132—133° (из 60%-ного спирта). Лактокислота с такими константами была получена ранее Куком и Лоуренсом [3] при омылении аддукта винилциклогексена с малеиновым ангидридом.

Син-цис-γ-лактоэфир (III)

а) Суспензию 2 *г* син-цис-γ-лактокислоты (II) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и кристаллический продукт промывали на фильтре смесью эфира и петролейного эфира (1 : 1). Получено 1,9 *г* син-цис-γ-лактоэфира с т. пл. 82—84°, который после кристаллизации из эфира имел постоянную т. пл. 87—88°

Найдено %: C 65,39; 65,31; H 7,56; 7,49
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

б) К 5 *мл* раствора хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте прибавляли 0,5 *г* син-цис-полуэфира (IV) с т. пл. 139° [2], и смесь нагревали при 60° в течение 1 *ч*. Остаток после отгонки растворителя закристаллизовался при обработке петролейным эфиром, и после кристаллизации из эфира выделено 0,35 *г* син-цис-γ-лактоэфира (III) с т. пл. 87—88°, не дающего депрессии с образцом, полученным выше. При кипячении этого лактоэфира с избытком метилата натрия почти полностью возвращается исходная син-цис-γ-лактокислота (II).

Цис-полуэфир (VI)

Смесь 7,5 *г* син-цис-полуэфира (V) с т. пл. 126° [2] и 75 *мл* насыщенного раствора сухого хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте нагревали 1 *ч* при 60°. После отгонки уксусной кислоты остаток закристаллизовался при отгонке в вакууме с бензолом и петролейным эфиром.

Получено 5,4 *г* цис-полуэфира (VI) с т. пл. 113—116°, который после кристаллизации из смеси эфира и петролейного эфира имеет т. пл. 116—117°

Найдено %: С 65,69; 65,80; Н 7,84; 7,73
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,52; Н 7,53;

Цис-дикарбоновая кислота (VIII)

Смесь 2,2 *г* цис-полуэфира (VI) и 30 *мл* 20%-ного водного раствора едкого натра кипятили 3 *ч*, фильтровали и подкисляли. Кристаллический продукт был промыт на фильтре небольшим количеством ацетона и при этом получено 1,9 *г* кислоты с т. пл. 188—190°. После кристаллизации из ацетона чистая цис-дикарбоновая кислота (VIII) имеет т. пл. 195—196° и дает сильную депрессию с анти-цис-δ-лактокислотой (XIV) и анти-транс-дикарбоновой кислотой (XIX)

Найдено %: С 64,25; 64,20; Н 7,27; 7,23
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 67,27; Н 7,19

Найдено: *M* 217,9 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 224,3

Обычным методом из кислоты (VIII) был получен дифенациловый эфир, который после кристаллизации из 85%-ного спирта плавился при 98—99°

Найдено %: С 73,28; 73,23; Н 6.24; 6,21
$C_{28}H_{28}O_6$. Вычислено %: С 73,02; Н 6,13

Цис-ангидрид (IX)

Раствор 0,5 *г* цис-кислоты (VIII) в 10 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 2 *ч*, после чего летучие продукты отгоняли в вакууме. Жидкий остаток постепенно закристаллизовался при стоянии с петролейным эфиром. Получено 0,35 *г* цис-ангидрида (IX), имеющего после кристаллизации из петролейного эфира постоянную т. пл. 57—58°

Найдено %: С 69.87; 69,89; Н 6,92; 6,88
$C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено% : С 69,88; Н 6,84

Цис-диэфир (VII)

1,5 *г* цис-полуэфира (VI) были обработаны эфирным раствором диазометана и после перегонки получено 1,4 *г* цис-диэфира (VII) с т. кип. 128—129° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4992; d_4^{20} 1,1396; найдено *MR* 65,02; вычислено *MR* 65,29

Найдено %: С 66,65, 66,63; Н 8,06; 7,89
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,65; Н 7,99

Этот же цис-диэфир (VII) (n_D^{20} 1,4985) был получен и при действии диазометана на цис-дикарбоновую кислоту (VIII).

Син-транс-γ-лактокислота (XI)

2 *г* син-транс-дикарбоновой кислоты (X) и 30 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали 1 *ч* при 60°. После отгонки уксусной кислоты жидкий остаток растворяли в небольшом количестве эфира и оставляли на ночь при 0°. Получено 0,7 *г* син-транс-γ-лактокислоты (XI) с т. пл. 167—169°, которая после кристаллизации из воды с небольшим количеством ацетона имеет постоянную

т. пл. 170—171° и дает резкую депрессию с син-цис-дикарбоновой кислотой (II)

Найдено %: C 64,20; 64,14; H 7,28; 7,19
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Найдено: *M* 214,9 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 224,3

Полученный обычным путем из лактокислоты (XI) фенациловый эфир после кристаллизации из 70%-ного этанола имеет т. пл. 127—128°

Найдено %: C 70,30; 70,33; H 6,74; 6,59
$C_{20}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 70,16; H 6,48

Син-транс-γ-лактоэфир (XII)

Раствор 0,8 *г* син-транс-γ-лактокислоты (XV) в эфире обрабатывали избытком диазометана. Эфир отгоняли, а кристаллический продукт (0,77 *г*) перекристаллизовали из петролейного эфира. Получено 0,65 *г* син-транс-γ-лактоэфира (XII) с т. пл. 98—99°

Найдено %: C 65,54; 65,47; H 7,61; 7,64
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Изомеризация син-транс-γ-лактоэфира (XII)

В раствор 1,4 *г* натрия в 50 *мл* абсолютного метанола прибавляли 0,6 *г* син-транс-γ-лактоэфира (XII) и кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, осадок растворяли в 10 *мл* воды, фильтровали, кипятили 2 *ч* и подкисляли соляной кислотой. Выделившееся масло (0,5 *г*) постепенно затвердело при стоянии и плавилось при 145—155°. После двукратной кристаллизации из 20%-ного водного ацетона получено 0,3 *г* син-цис-γ-лактокислоты (II) с т. пл. 173—174°, не дающей депрессии с описанным выше образцом.

Лактонизация анти-цис-дикарбоновой кислоты (XIII)

Раствор 4 *г* анти-цис-дикарбоновой кислоты (XIII) в 40 *мл* насыщенной сухим хлористым водородом уксусной кислоты нагревали 1 *ч* при 60°, уксусную кислоту отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 35 *мл* эфира и оставляли на ночь. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывали, промывали эфиром и получали 1,8 *г* анти-цис-δ-лактокислоты (XIV) с т. пл. 191—193°, которая после кристаллизации из смеси ацетона с эфиром имеет постоянную т. пл. 195—196° и дает резкую депрессию с цис-дикарбоновой кислотой (VIII) и анти-транс-дикарбоновой кислотой (XIX).

Найдено %: C 64,50; 64,34; H 7,37; 7,33
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Найдено: *M* 222,4 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 224,3

Фенациловый эфир лактокислоты (XIV) после кристаллизации из 70%-ного этанола имеет т. пл. 106—107°.

Найдено %: C 70,36; 70,50; H 6,74; 6,64
$C_{20}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 70,16; H 6,48

Эфирный раствор, полученный после выделения лактокислоты (XIV), упаривали, и жидкий остаток нацело закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Двукратная кристаллизация из смеси эфира с петролейным эфиром дает 1,4 *г* чистой хлордикарбоновой кислоты (XV) с т. пл. 165—166° (с разложением)

Найдено %: C 55,16; 55,21; H 6,54; 6,65; C 13,80; 14,04
$C_{12}H_{17}O_4Cl$. Вычислено %: C 55,27; H 6,52; Cl 13,60

Превращения хлордикарбоновой кислоты (XV)

а) 0,6 *г* хлоркислоты (XV) растворяли в 7 *мл* 5%-ного раствора едкого натра и кипятили в течение 10 *мин* до начала выпадения кристаллического осадка. Полученный после подкисления кристаллический продукт (0,4 *г*) имеет т. пл. 177—185°. Кристаллизацией его из 40%-ного водного ацетона выделено 0,3 *г* цис-дикарбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 194—195° (с разложением), не дающей депрессии с описанными выше образцами.

б) Смесь 0,4 *г* хлоркислоты (XV) и 5 *мл* воды кипятили 30 *мин*, причем раствор становится кислым на конго. Выделяющееся при охлаждении масло быстро затвердело и после промывки 30%-ным водным ацетоном получено 0,25 *г* кристаллов с т. пл. 175—185°. Одна кристаллизация из ацетона с эфиром дает 0,2 *г* анти-цис-δ-лактокислоты (XIV) с т. пл. 193—195°, не дающей депрессии с описанным выше образцом, но дающей сильную депрессию с цис-дикарбоновой кислотой (VIII) (смешанная проба плавится при 160—170°).

Анти-цис-δ-лактоэфир (XVI)

Суспензию 0,5 *г* анти-цис-δ-лактокислоты (XIV) в эфире обрабатывали избытком диазометана и эфир отгоняли. Кристаллический продукт промывали на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получено 0,5 *г* анти-цис-δ-лактоэфира (XVI), который после кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 85—86° и дает резкую депрессию с син-цис-δ-лактоэфиром (III)

Найдено %: C 65,56; 65,60; H 7,50; 7,55
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

При попытке изомеризации этого лактоэфира путем кипячения с избытком метилата натрия после обычной обработки была выделена только исходная анти-цис-δ-дикарбоновая кислота (XIV).

Лактонизация анти-цис-полуэфира (XVII)

Раствор 1,5 *г* анти-цис-полуэфира (XVII) с т. пл. 137° [2] в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали 2 *ч* при 60°, и уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Жидкий остаток частично закристаллизовался при отгонке с петролейным эфиром. Кристаллический продукт отфильтрован, промыт эфиром. Получено 0,7 *г* анти-цис-δ-лактокислоты [XIV] с т. пл. 193—194°, не дающей депрессии с ранее полученным образцом.

Реакция анти-цис-полуэфира (XVIII) с хлористым водородом в уксусной кислоте

2 *г* жидкого анти-цис-полуэфира (XVIII) [2] в растворе 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, нагревали 1 *ч* при 60°, и уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Остающийся жидкий хлорсодержащий продукт реакции не закристаллизовывался при обработке различными растворителями и вымораживании. Так как исходный анти-цис-полуэфир (XVIII) не является индивидуальным и реакция лактонизации сопровождается образованием продукта присоединения хлористого водорода, ожидаемого анти-цис-полуэфира (XVI) выделить не удалось, и смесь была омылена кипячением с 15 *мл* 20%-ного водного едкого кали. После подкисления получается масло, частично кристаллизующееся при стоянии, из которого удалось выделить только 0,8 *г* цис-дикарбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 194—195° (с разложением), идентичной с образцами, полученными выше.

Лактонизация анти-транс-дикарбоновой кислоты (XIX)

Раствор 2 *г* анти-транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 195° [2] в 20 *мл* уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, нагревали 3 *ч* при 60°. После отгонки уксусной кислоты в вакууме остается кристаллический продукт. Промывание на фильтре небольшим количеством эфира дает 1,85 *г* чистой исходной анти-транс-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 195—196°, дающей резкую депрессию с анти-цис-δ-лактокислотой (XIV) и цис-дикарбоновой кислотой (VIII).

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость реакции лактонизации всех четырех изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот (I), (X), (XIII) и (XIX) от их пространственного строения.

2. Доказано, что син-цис-дикарбоновая кислота (I) и син-транс-дикарбоновая кислота (X) дают при лактонизации соответствующие изомерные γ-лактокислоты (II) и (XI), содержащие γ-лактонное кольцо. При этом кислота (X) лактонизуется заметно труднее, чем изомерная ей кислота (II).

3. Лактонизация анти-цис-дикарбоновой кислоты (XIII) проходит с трудом и дает смесь хлордикарбоновой кислоты (XV) и анти-цис-δ-лактокислоты (XIV), вероятное строение которой как δ-лактокислоты подтверждено рядом химических превращений и инфракрасным спектром. Анти-транс-дикарбоновая кислота (XIX) оказалась совершенно не способной к лактонизации.

4. Показано, что в результате перемещения двойной связи изомерные син-цис- и анти-цис-дикарбоновые кислоты (I) и (XIII) образуют одну и ту же цис-дикарбоновую кислоту (VIII), имеющую двойную связь между циклами, чем были дополнительно подтверждены наши прежние данные о конфигурации кислот (I) и (XIII) как эпимеров по водороду при C_9.

5. Рассмотрены и объяснены на молекулярных моделях стереохимические особенности лактонизации изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот в зависимости от их пространственной конфигурации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 289.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 715; Изв. АН СССР, ОХН 1956, 817.
3. J. Cook, C. Lawrence, J. Chem. Soc. 1938, 58.
4. R. Rasmussen, R. Brattain, J. Am. Chem. Soc. 71, 1073 (1949); G. Skinner, R. de V. Hubler, J. Am. Chem. Soc. 73, 3321 (1951); E. van Tamelen, M. Shamma, J. Am. Chem. Soc. 76, 2315 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 8

И. Н. НАЗАРОВ, И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ и В. Ф. РЯБЧЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 174. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АЦЕТИЛЕНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ. II

В предыдущем сообщении [1] был описан новый метод синтеза ацетиленовых спиртов путем конденсации, под влиянием порошкообразного едкого кали, альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением. Важное преимущество этого метода заключается в том, что давление ацетилена сильно повышает скорость его конденсации с карбонильными соединениями, что дает возможность быстро осуществлять эту реакцию с разнообразными альдегидами и кетонами и получать высокие выходы соответствующих ацетиленовых спиртов. Под давлением 5—10 *атм* ацетилен легко конденсируется почти со всеми алифатическими, алициклическими, гетероциклическими, жирноароматическими и ароматическими кетонами, образуя соответствующие третичные ацетиленовые спирты (I) с выходом 80—95%:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CO \xrightarrow[\text{KOH, 10—20°}]{HC\equiv CH,\ 5\text{—}10\ атм} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\overset{OH}{\overset{|}{C}} - C \equiv CH \quad (I)$$

Конденсация ацетона, циклогексанона и некоторых других простейших алифатических, алициклических и гетероциклических кетонов с ацетиленом под давлением 5—10 *атм*, в присутствии одного эквивалента едкого кали практически заканчивается в течение 30 *мин* после введения реагентов и при этом получаются соответствующие третичные ацетиленовые спирты почти с теоретическими выходами. Высшие алифатические и разветвленные кетоны конденсируются с ацетиленом более медленно, и для завершения реакции в этом случае необходимо перемешивание реакционной массы после подачи реагентов в течение 1—3 *ч*. При этом также получаются третичные ацетиленовые спирты с выходом ~90%. Под давлением ацетилен легко конденсируется и с такими чувствительными к щелочи кетонами, как циклопентанон и 2,2-диметилтетрагидро-4-пирон, образуя соответствующие ацетиленовые спирты (II) и (III) с выходом ~80%, в то время как без давления эти спирты получаются с выходом лишь ~ 30% [2].

(II): 1-этинилциклопентан-1-ол — OH, C≡CH

(III): HO, C≡CH; CH$_3$, CH$_3$; O

(II) (III)

Жирноароматические и ароматические кетоны типа ацетофенона и бензофенона конденсируются с ацетиленом еще более медленно, и для успешного осуществления этой реакции необходимо брать 2—3 эквивалента едкого кали с целью повысить концентрацию в реакционной смеси ацетиленида калия. При этом выходы соответствующих ацетиленовых спиртов получаются также выше 90%.

Интересное наблюдение было сделано при изучении конденсации ацетилена с 1,2,5-триметил-4-пиперидоном. При атмосферном давлении ацетилена эта конденсация приводит к образованию с общим выходом 90% α- и β-форм 1,2,5-триметил-4-пиперидола [3] (IV) в соотношении 5 : 1, в то время как под давлением ацетилена 15 *атм* α- и β-изомеры получаются в обратном соотношении 1 : 5

$$\text{1,2,5-триметил-4-пиперидон} \xrightarrow[KOH]{CH\equiv CH} \text{1,2,5-триметил-4-этинил-4-пиперидол (IV)}$$

(IV)

α-форма, т. пл. 110—111°
β-форма, т. пл. 177—178°

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны, как известно, совершенно не способны вступать в конденсацию с ацетиленом в обычных условиях, и эта реакция удовлетворительно проходит лишь в жидком аммиаке или при действии магнийгалоидацетиленов. Под давлением (8 *атм*) нам удалось осуществить конденсацию ацетилена с окисью мезитила и получить соответствующий ацетиленовый спирт (V) с выходом 13%:

$$(CH_3)_2C=CHCOCH_3 \xrightarrow[KOH, -10^\circ]{CH\equiv CH,\ 8\ атм} (CH_3)_2C=CH-C(OH)(CH_3)-C\equiv CH$$

(V)

При конденсации ацетилена с кротоновым альдегидом, в аналогичных условиях, был получен ацетиленовый спирт (2-гексен-5-ин-4-ол) с выходом всего 1,2%. Однако с высшими предельными альдегидами, начиная с пропионового, конденсация ацетилена под давлением (8—10 *атм*) проходит вполне удовлетворительно и при этом получаются вторичные ацетиленовые спирты (VI) с выходом 70%:

$$RCHO \xrightarrow[KOH,\ 5-10^\circ]{CH\equiv CH,\ 8-10\ атм} R-CH(OH)-C\equiv CH$$

(VI)

При конденсации ацетилена с уксусным альдегидом, даже при давлении 20 *атм*, не удается получать метилэтинилкарбинол с выходом выше 40%, что объясняется высокой чувствительностью уксусного альдегида к щелочи и его осмолением. По этой же причине совершенно не удается осуществить конденсацию ацетилена в присутствии едкого кали с муравьиным альдегидом (параформом). Как известно, под влиянием порошкообразного едкого кали в обычных условиях (без давления) альдегиды

очень плохо конденсируются с ацетиленом, и этот метод был не пригоден для получения вторичных ацетиленовых спиртов.

Ацетилен легко конденсируется под давлением также и с кетоспиртами (γ-ацетопропанол, диметилацетилкарбинол), образуя соответствующие ацетиленовые гликоли (VII) и (VIII) с выходом ~ 80%, в то время как в обычных условиях (без давления) гликоль (VIII) получается лишь с выходом ~20%:

$$CH_3-\underset{\underset{CH_2CH_2CH_2OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-C\equiv CH \quad (VII), \qquad CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}(-C\equiv CH)-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(CH_3)-OH \quad (VIII)$$

В предыдущем сообщении было отмечено, что выход ацетиленовых спиртов при конденсации ацетилена с альдегидами и кетонами в присутствии едкого кали значительно повышается (на 10—15%), если к растворителю добавить небольшое количество (0,5—1%) спирта (этилового, бутилового и др.). Этот эффект объясняется, по всей вероятности, тем, что алифатический спирт является переносчиком ионов калия в реакционной массе и способствует образованию ацетиленида калия, что можно видеть из следующих уравнений:

$$CH\equiv CH + KOH \rightleftarrows CH\equiv CK + H_2O$$

$$>CO + CH\equiv CK \rightarrow >\overset{\overset{OK}{|}}{C}-C\equiv CH$$

$$>\underset{\underset{OK}{|}}{C}-C\equiv CH + ROH \rightleftarrows >\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv CH + ROK$$

$$CH\equiv CH + ROK \rightleftarrows CH\equiv CK + ROH \text{ и т. д.}$$

Этим объясняется также и тот факт, что в случае применения в реакции менее одного эквивалента едкого кали выход ацетиленового спирта всегда получается выше, чем следует из простого стехиометрического уравнения. Так, например, при конденсации ацетона с ацетиленом под давлением 5 *атм* при температуре 20° с добавкой 8% этанола от веса ацетона и с применением 1, $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$ эквивалента едкого кали был получен диметилэтинилкарбинол с выходами соответственно 92, 80, 71 и 53%. Таким образом, добавка к реакционной массе алифатических спиртов способствует частичной регенерации ионов калия и тем самым увеличивает выход ацетиленовых спиртов.

Описанная конденсация альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением является наиболее простым и общим методом синтеза самых разнообразных ацетиленовых спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все конденсации альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением проводились в стальном реакторе емкостью 1 или 6 *л*, описанном в предыдущем сообщении [1]. После загрузки растворителя и порошкообразного едкого кали из реактора вытесняется воздух путем двукратной промывки азотом под давлением 5 *атм* и включается мешалка (400—500 *об/мин*). Затем в реактор подается ацетилен при заданном давлении и температуре, после чего при помощи жидкостного насоса через стальную капельную воронку равномерно вводится альдегид или кетон. Заданное давление ацетилена в реакторе поддерживается в течение всей реакции. После подачи альдегида или кетона реакционная масса перемешивается в течение указанного времени и обрабатывается водой, взятой в равном или двойном ко

личестве от веса щелочи. Верхний слой отделяется, нейтрализуется углекислотой, сушится и разгоняется на колонке, эффективностью в 25 теоретических тарелок. В качестве растворителей кроме серного эфира могут применяться другие простые эфиры, ацетали, эфиры этиленгликоля и различные углеводороды.

Конденсация ацетилена с н. масляным альдегидом. Смесь 50 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира и 3 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 10° и давлении 10 *атм.* В течение 55 *мин* в реактор введено 65 *г* н. масляного альдегида (т. кип. 75—76°). Затем реакционная масса перемешивалась еще 60 *мин*, после чего давление ацетилена спущено и в реактор добавлено 100 *мл* воды. Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован углекислотой, высушен поташом и разогнан. Выделено 64, 2 *г* чистого 1-гексин-3-ола (VI) $R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 142—143°; n_D^{20} 1,4350 [4]; выход 72%.

Конденсация ацетилена с изомасляным альдегидом. Смесь 760 *г* порошкообразного едкого кали, 3500 *мл* эфира и 30 *мл* этанола насыщена ацетиленом при 5° и давлении 6 *атм.* В течение 2 *ч* в реактор подано 800 *г* изомасляного альдегида и перемешивание реакционной массы продолжалось еще 50 *мин.* После обычной обработки выделено 720 *г* 4-метил-1-пентип-3-ола (VI) ($R = i\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 133—134°; n_D^{20} 1,4353 [5]; выход 68%.

Конденсация ацетилена с кротоновым альдегидом. Смесь 65 *г* порошкообразного едкого кали с 350 *мл* эфира насыщена ацетиленом при 0° и давлении 8 *атм.* В течение 55 *мин* в реактор подано 70 *г* кротонового альдегида. Перемешивание продолжалось после подачи кротонового альдегида дополнительно 40 *мин.* После обычной обработки выделено 1,25 *г* чистого гексен-2-ин-5-ола-4 (VI) ($R = CH_3CH = CH$) с т. кип. 57—59 (13 *мм*); n_D^{15} 1,4701 [6]; выход 1,2%.

Конденсация ацетилена с метилэтилкетоном. 50 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира, 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при температуре 10° и давлении 10 *атм.* В течение 80 *мин* в реактор подано 60 *г* метилэтилкетона. Перемешивание продолжалось после подачи метилэтилкетона еще 60 *мин.* После обычной обработки выделено 69 *г* 3-метил-1-пентин-3-ола (I) ($R = CH_3$; $R' = C_2H_5$) с т. кип. 121,5°; n_D^{20} 1,4310 [7]; выход 86%. Кроме того, вернулось 1,4 *г* исходного метилэтилкетона и выделено 1,2 *г* ацетиленового γ-гликоля.

Конденсация ацетилена с диэтилкетоном. 50 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира, 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и давлении 10 *атм.* В течение 80 *мин* в реактор подано 65 *г* диэтилкетона и затем перемешивание реакционной массы продолжалось еще 60 *мин.* После обычной обработки выделено 74 *г* 3-этил-1-пентин-3-ола (I) ($R = R' = C_2H_5$) [8] с т. кип. 137—138°; n_D^{20} 1,4364; выход 90%. Из опыта вернулось 2,1 *г* непрореагировавшего диэтилкетона и выделено 1,2 *г* ацетиленового гликоля.

Конденсация ацетилена с метилизопропилкетоном. 100 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира, 2 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и давлении 10 *атм.* В течение 80 *мин* в реактор подано 120 *г* метилизопропилкетона. Перемешивание реакционной смеси продолжалось дополнительно 60 *мин.* Обычная обработка дала 126 *г* чистого 2,3-диметил-4-пентин-3-ола (I) ($R = CH_3$; $R' = i\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 133°; n_D^{15} 1,4590 [9]; выход 82%. Получено также 2,6 *г* ацетиленового γ-гликолия и вернулось обратно 3,2 *г* исходного метилизопропилкетона.

Конденсация ацетилена с метилпропилкетоном. 50 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира, 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при температуре 10° и давления 10 *атм.* В течение 80 *мин* в реактор подано 70 *г* метилпропилкетона. Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 60 *мин.* После обычной обработки выделено 74 *г* (выход 84%) 3-метил-1-гексин-3-ола (I) ($R = CH_3$; $R' = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 138—140°; n_D^{20} 1,4290

[10]. Кроме того, получено 1,6 *г* ацетиленового γ-гликоля и 2 *г* исходного метилпропилкетона.

Конденсация ацетилена с ди-н.пропилкетоном. 50 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира, 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при температуре 10° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор внесено 60 *г* ди-н.пропилкетона. Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 60 *мин*. После обычной обработки выделено 63 *г* (86%) 3-пропил-1-гексин-3-ола (I) ($R = R' = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 173°; n_D^{20} 1,4375 [11]. Получено также 1,5 *г* ацетиленового гликоля и 1,6 *г* исходного ди-н.пропилкетона.

Конденсация ацетилена с диизопропилкетоном. 50 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира, 1,5 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор внесено 60 *г* изобутирона (т. кип. 122—124°). Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 3 *ч*. После обычной обработки получено 63 *г* чистого 3-изопропил-4-метил-1-пентин-3-ола (I) ($R = R' = i\text{-}C_3H_7$) [12] с т. кип. 165°; n_D^{20} 1,4500 выход 86%. Из опыта выделено также 2,5 *г* ацетиленового γ-гликоля и 2 *г* исходного изобутирона. Если реакционную массу после внесения изобутирона перемешивать в течение 30 или 60 *мин*, то выход ацетиленового спирта снижается соответственно до 64 и 75%. Одновременно значительные количества изобутирона возвращаются обратно. При конденсации изобутирона с ацетиленом при более низких давлениях (4—5 *атм*) получаются значительные количества ацетиленового γ-гликоля.

Конденсация ацетилена с метилгексилкетоном. 60 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира и 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор внесено 65 *г* метилгексилкетона (т. кип. 172—173°) и перемешивание реакционной массы продолжалось дополнительно 60 *мин*. После обычной обработки выделено 72 *г* 3-гексил-1-бутин-3-ола (I) ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{13}$) с т. кип. 78° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4408 [13]; выход 92%. Получено также 0,5 *г* ацетиленового γ-гликоля.

Конденсация ацетилена с метилнонилкетоном. 60 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира и 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор внесено 65 *г* метилнонилкетона (т. кип. 221—223°). Перемешивание продолжалось дополнительно еще 60 *мин*. После обычной обработки получено 71 *г* 3-метил-1-додецин-3-ола (I) $R = CH_3$; $R' = C_9H_{19}$) с т. кип. 127—128° (11 *мм*), n_D^{20} 1,4474 [14]; выход 94%. Выделено также 0,8 *г* ацетиленового γ-гликоля и 1,1 *г* исходного метилнонилкетона.

Конденсация ацетилена с окисью мезитила. 98 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира и 4 *мл* этанола насыщены ацетиленом при —5° и давлении 15 *атм*. В течение 45 *мин* в реактор внесено 95 *г* окиси мезитила (т. кип. 129—131°). Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 2 *ч*. После обычной обработки выделено 10 *г* 3,5-диметил-4-гексен-1-ин-3-ола (V) с т. кип. 65—66° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4629 [15]; выход 11%. Из опыта вернулось 58 *г* исходной окиси мезитила. Остаток от перегонки 29 *г*. Проведение этой конденсации при более высоких давлениях ацетилена (до 25 *атм*) не привело к заметному увеличению выхода ацетиленового спирта (V).

Конденсация ацетилена с 1,2,5-триметил-4-пиперидоном. 75 *г* порошкообразного едкого кали и 350 *мл* сухого эфира насыщены ацетиленом при —8° и давлении 15 *атм*. В течение 60 *мин* в реактор введено 100 *г* 1,2,5-триметил-4-пиперидона, растворенного в 100 *мл* эфира, после чего перемешивание реакционной массы продолжалось еще 45 *мин*. После обработки, как описано ранее [3], выделено 19,7 *г* низкоплавкой α-формы 1,2,5-триметил-4-этинил-4-пиперидола (IV) с т. пл. 110—111° и 81,5 *г* высокоплавкой β-формы с т. пл. 177—178°. Если эту конденсацию вести при атмосферном давлении ацетилена, то, как было показано ранее [3],

α- и β-формы пиперидола (IV) образуются в обратном соотношении (5 : 1).

Конденсация ацетилена с *о*-метилциклогексаноном 80 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира и 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 13° и давлении 10 *атм.* В течение 65 *мин* в реактор введено 100 *г* *о*-метилциклогексанона. Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 60 *мин.* После обычной обработки выделено 111 *г* 2-метил-1-этинил-1-циклогексанола (выход 96%) с т. кип. 72° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4720 [16]. Получено также 2,1 *г* ацетиленового γ-гликоля и 2,8 *г* исходного *о*-метилциклогексанона.

Конденсация ацетилена с 2,2-диметилтетрагидро-4-пироном. 120 *г* порошкообразного едкого кали и 350 *мл* эфира насыщены ацетиленом при 8° и давлении 6 *атм.* В течение 60 *мин* в реактор внесено 100 *г* 2,2-диметилтетрагидро-4-пирона. Перемешивание реакционной массы продолжалось еще 3 *ч.* После обычной обработки выделено 96 *г* чистого 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранола (III) с т. кип. 77° (3 *мм*); т. пл. 87° [2]; выход 82%. Из опыта возвратилось 2,6 *г* исходного 2,2-диметилтетрагидро-4-пирона.

Конденсация ацетилена с цис-β-декалоном. 81 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира насыщены ацетиленом при 7° и давлении 5 *атм.* В течение 50 *мин* в реактор внесено 76 *г* цис-β-декалона. Перемешивание продолжалось еще 3 *ч.* После обычной обработки выделено 84 *г* цис-2-этинил-2-декалона с т. кип. 92—93° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5112 [17]; выход 94%. Из опыта вернулось 1,8 *г* исходного цис-β-декалона.

Конденсация ацетилена с транс-α-декалоном. 80 *г* порошкообразного едкого кали и 300 *мл* эфира насыщены ацетиленом при 15° и давлении 10 *атм.* В течение 90 *мин* в реактор внесено 90 *г* транс-α-декалона в 100 *мл* эфира . Перемешивание продолжалось дополнительно 3 *ч.* Получено 90,5 *г* транс-1-этинил-1-декалона (выход 90%), т. кип. 98—99° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5060 [18] и 1,5 *г* ацетиленового γ-гликоля. Вернулось 4,5 *г* исходного транс-α-декалона.

Конденсация ацетилена с циклопентаноном. 470 *г* порошкообразного едкого кали, 2500 *мл* эфира и 10 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 10° и давлении 7 *атм.* В течение 90 *мин* в реактор введено 465 *г* циклопентанона. Перемешивание продолжалось еще 90 *мин.* После обычной обработки и разгонки на колонке выделено 458,5 *г* 1-этинил-1-циклопентанола (II) с т. кип. 157° и т. пл. 27° [19].

Конденсация ацетилена с γ-ацетопропанолом. 130 *г* порошкообразного едкого кали и 350 *мл* эфира насыщены ацетиленом при 5° и давлении 8 *атм.* В течение 35 *мин* в реактор внесено 102 *г* γ-ацетопропанола (т. кип. 102—105° при 20 *мм*; n_D^{15} 1,4410). Перемешивание продолжалось еще 2 *ч.* После обычной обработки и разгонки выделено 65 *г* чистого 3-метил-1-гексин-3,6-диола (VII) с т. кип. 110—113° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4680; выход 57%.

Найдено %: C 65,48; 65,21; H 9,06; 8,91
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,52; H 9,25

Из опыта возвратилось 6,2 *г* исходного γ-ацетопропанола. При гидрировании 10 *г* полученного ацетиленового гликоля (VII) в 15 *мл* метанола в присутствии Pd-катализатора за 2,5 *ч* поглотилось 3620 *мл* водорода (15°, 755 *мм*) вместо 3720 *мл*, следуемых по теории. Получено 9,2 *г* 3-метилгексан-3,6-диола с т. кип. 102° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4575.

Конденсация ацетилена с диметилацетилкарбинолом. 65 *г* порошкообразного едкого кали, 300 *мл* эфира и 1 *мл* этанола насыщены ацетиленом при 0° и давлении 10 *атм.* В течение 70 *мин* в реактор введено 51 *г* диметилацетилкарбинола (т. кип. 140—141°) [20] в 50 *мл* эфира. Перемешивание продолжалось еще 60 *мин.* Получено 50,2 *г* 2,3-диметил-4-пентин-2,3-диола (VIII) с т. кип. 79—80° при 10 *мм*; n_D^{20} 1,4640 [21]; выход 84%.

Выделено также 7 *г* ацетиленового эритрита и 8 *г* исходного диметилацетилкарбинола.

ВЫВОДЫ

Произведено дальнейшее изучение нового метода синтеза вторичных и третичных ацетиленовых спиртов конденсацией альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением в присутствии порошкообразного едкого кали.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, ЖОХ **23**, 1900 (1953).
2. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ **19**, 1766 (1949).
3. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН **1949**, 504.
4. Ю. С. Залькинд и И. М. Гвердцителли, ЖОХ, **19**, 971 (1939).
5. В. Н. Крестинский и В. Марьин, Ber. **60**, 1866 (1927).
6. R. Lespieau, R. Lombard, Bull. **2**, 369 (1935).
7. А. И. Захарова, Уч. зап. Ленингр. ун-та **11**, 162 (1936).
8. Т. А. Фаворская и И. А. Фаворская, ЖОХ **10**, 451 (1940).
9. L. Leers, Bull. **39**, 421 (1926).
10. A. F. Thompson, J. Burr, E. Shaw, J. Am. Chem. Soc. **63**, 186 (1941).
11. W. Sung, Ann. chim. **1**, 343 (1924).
12. А. А. Коротков и Г. А. Парфенова, Исследования в области СК, Тр. ВНИСК, 69 (1951).
13. А. Д. Петров и Л. Д. Карлик, ЖОХ **11**, 1100 (1941).
14. R. Locquin, W. Sung, C. r. **174**, 1427 (1922).
15. Ю. С. Залькинд, М. Н. Вишняков и Л. П. Морев, ЖОХ, **3**, 91 (1933); I. Cymerman, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones J. Chem. Soc. **1945**, 90.
16. J. D. Billimoria, J. Chem. Soc. **1953**, 2676.
17. В. И. Никитин, ЖОХ **15**, 401 (1945).
18. K. Dimroth, Ber. **71**, 1333 (1938).
19. P. Pinkney, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2669 (1937).
20. H. Scheibler, A. Fischer, Ber. **55**, 2903 (1922).
21. А. Е. Фаворский и А. С. Онищенко, ЖОХ **11**, 1111 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Х. И. КОНДРАТЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СИЛАНДИОЛОВ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Для дальнейшего развития химии виниловых эфиров имеет значение исследование взаимодействия их с силанолами [1—6] и силандиолами. Среди кремнеорганических силандиолов большой интерес представляют силандиолы жирноароматического ряда. В настоящем сообщении описаны синтезы силандиолов следующего строения:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ C_{10}H_7-Si-CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ H \\ (I) \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ C_{10}H_7-Si-C_2H_5 \\ | \\ O \\ | \\ H \\ (II) \end{array}$$

Исходными веществами для получения соединений (I) и (II) являлись следующие дихлориды:

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_{10}H_7-SiCH_3 \\ | \\ Cl \\ (III) \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_{10}H_7-Si-C_2H_5 \\ | \\ Cl \\ (IV) \end{array}$$

Получение дихлорида (III) осуществлялось двумя способами: магнийорганическим и литийорганическим. Дихлорид (IV) получался лишь по второму методу.

Образование дихлорида (III) по первому из указанных способов протекает по схеме:

а) $C_{10}H_7Br + Mg \rightarrow C_{10}H_7MgBr.$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_{10}H_7-Si-Cl_2 + MgBrCl \\ (III) \end{array}$$

б) $C_{10}H_7MgBr + CH_3SiCl_3$ $\nearrow$ (III); $\searrow$

$$\begin{array}{c} C_{10}H_7Si-Cl\cdot Br + MgCl_2. \\ | \\ CH_3 \quad (V) \end{array}$$

в) $2C_{10}H_7MgBr + CH_3SiCl_3 \rightarrow (C_{10}H_7)_2Si(CH_3)Cl(Br) + 2MgClBr.$ (VI), (VII)

Применение литийорганического метода для получения дихлоридов (III) и (IV) сопровождается следующим рядом реакций:

а) $C_4H_9Cl + 2Li \rightarrow C_4H_9Li + LiCl.$

б) $C_{10}H_7Br + C_4H_9Li \rightarrow C_4H_9Br + C_{10}H_7Li.$

в) $C_{10}H_7Li + (C_2H_5)CH_3SiCl_3 \rightarrow C_{10}H_7Si(CH_3)Cl_2$ (III) $/ \; C_{10}H_7Si(C_2H_5)Cl_2$ (IV) $+ LiCl.$

г) $2C_{10}H_7Li + (C_2H_5)CH_3SiCl_3 \rightarrow (C_{10}H_7)_2Si(CH_3)Cl$ (VI) $/ \; (C_{10}H_7)_2Si(C_2H_5)Cl$ (VIII) $+ 2LiCl.$

Побочные продукты последней реакции (VI), (VIII) были выделены и охарактеризованы. Переход от соединений (III), (IV) и (V) к метил-, этил-α-нафтилсиландиолам состоит в их омылении. Как известно, для этой цели применяются вода или водные растворы солей [7—9], иногда с инертными растворителями [10], водные растворы NH_3 [11—13], NaOH, KOH [13, 14], $NaHCO_3$ [7, 13], $Mg(OH)_2$ [7]. В целях получения силандиолов в более мягких условиях мы исследовали следующие пути.

Получение диацетата (IX) и его гидролиз:

а) $(CH_3)(C_{10}H_7)SiCl_2(Br) + 2\,NaOCOCH_3 \rightarrow (CH_3)(C_{10}H_7)Si(OCOCH_3)_2 + 2\,NaCl(Br);$ (IX)

б) $(CH_3)(C_{10}H_7)Si(OCOCH_3)_2 + 2\,NaOH \rightarrow (CH_3)(C_{10}H_7)Si(OH)_2 + 2\,CH_3COONa.$

Омыление алкиларилдихлорсилана раствором уксуснокислого натрия в присутствии окиси магния:

$$(CH_3)(C_{10}H_7)SiCl(Br) + 2\,NaOCOCH_3 + MgO + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)(C_{10}H_7)Si(OH)_2 + (CH_3COO)_2Mg + NaCl(Br).$$

Этил-α-нафтилсиландиол был получен путем гидролиза соответствующего дихлорида раствором 0,1 *N* щелочи. Полученные силандиолы (I) и (II) охарактеризованы по физико-химическим константам и элементарному составу. В смеси продуктов (III) и (V) определялось содержание хлора и брома, а для доказательства их строения готовились производные (IX) и (X)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\! SiCl_2(Br) + 2NaOC_4H_9 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\! \underset{(X)}{Si(OC_4H_9)_2} + 2\,NaCl(Br).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез метил-α-нафтилдихлорсилана магнийорганическим методом

а) Получение α-нафтилмагнийбромида. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, помещали 52,8 *г* магния в виде стружек, 250 *мл* абсолютного эфира, кристаллик иода и пропусканием сухого азота вытесняли воздух из прибора. Далее, при непрерывном слабом токе азота, в колбу вносили 20 *г* α-бромнафталина и 2 *мл* бромистого этила. Когда началась реакция, включили мешалку и при охлаждении водой прибавляли смесь из 394 *г* α бромнафталина, 750 *мл* диэтилового эфира и 100 *мл* бензола с такой скоростью, чтобы реакция протекала при слабом кипении эфира. По окончании прибавления смеси (~3 *ч*) перемешивание продолжали еще 40 *мин*, добавляли 300 *мл* сухого бензола и раствор, содержащий α-нафтилмагнийбромид, отделяли от непрореагировавшего магния.

б) Получение метил-α-нафтилдихлорсилана. К раствору 296 *г* (2 *мол*) метилтрихлорсилана в 100 *мл* бензола в условиях, описанных выше, приливали в течение 2,5 *ч* раствор α-нафтилмагнийбромида, поддерживая температуру ~ 20—35°. Затем смесь продолжали перемешивать при слабом кипении эфира до тех пор, пока не завершилось разделение реакционной смеси на два слоя (2—3 *ч*). По охлаждении отделяли осадок, а фильтрат разгоняли под вакуумом. В итоге получали 210 *г* вещества с т. кип. 161—165° (9 *мм*) или 183—187° (19 *мм*). Продукт представляет собой сырой метил-α-нафтилдихлорсилан. Этот продукт подвергался повторной перегонке в вакууме, и в полученных фракциях определялось общее содержание хлора и брома титрованием 0,1 *N* раствором щелочи в присутствии фенолфталеина навески вещества (0,1—0,4 *г*), помещенной в колбу с 20 *мл* воды и 20 *мл* серного эфира. Затем водный слой отделялся и в нем определялось содержание брома по методу, предложенному Воляшко и другими [15]. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Содержание хлора и брома в сыром метил-α-нафтилдихлорсилане

Фракции	Т. кип. в°С при 19 *мм*	Количество в *г*	Содержание галоида в %		d_{20}^{20}	n_D^{20}
			Cl	Br		
I	183—184	9,0	22,76	2,47		
II	184—185	55,3	24,25	3,50	1,223	1,6018
III	185—186—2	29,8	23,2	5,50	1,252	1,6024
IV	186,2—187	15,9	21,9	7,14	1,286	1,6018
Остаток		36,0	20,5	6,10		

Из приведенных данных следует, что полученный метил-α-нафтилдихлорсилан содержит примесь бромпроизводного.

2. Получение ди-н. бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола

К раствору бутилата натрия в ксилоле (139 *г* бутилового спирта, 43 *г* натрия, 600 *мл* ксилола) при хорошем перемешивании прибавляли из капельной воронки в течение 1,5 *ч* 296 *г* метил-α-нафтилдихлорсилана *, разбавляли равным объемом воды, ксилольный слой отделяли и фракционировали. Получено 257 *г* (81,2% от теорет.) вещества с т. кип. 195—204° (12,5—15 *мм*), отвечающего составу дибутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола; d^{20} 0,9983; n_D^{20} 1,5270

Найдено %: C 72,32; 71,42; H 8,85; 8,96; Si 8,63; 8,60
$C_{19}H_{28}O_2Si$. Вычислено %: C 72,10; H 8,91; Si 8,87

Найдено %: *M* 317,5; 314,7
Вычислено %: *M* 316,47

Дибутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола — бесцветная жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях.

3. Получение диацетата метил-α-нафтилсиландиола

К смеси 41 *г* безводного ацетата натрия и 90,3 *г* петролейного эфира (т. кип. 60—75°) при хорошем перемешивании из капельной воронки добавляли раствор 0,25 *мол* метил-α-нафтилдихлорсилана в 60 *мл* петролейного эфира при температуре ~40° в течение 40 *мин* с последующим перемешиванием в продолжение 45 *мин*. Реакционную массу оставляли на 12 *ч*; выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, из фильтрата отгоняли петролейный эфир и остаток фракционировали в вакууме. Основная фракция перегонялась при 175—179° (12 *мм*). В полученном продукте

Найдено %: CH_3COO 39,60; 39,66; Si 9,5; 9,6
$C_{15}H_{16}O_4Si$. Вычислено %: CH_3COO 40,97; Si 9,70

Выделенное вещество является диацетатом метил-α-нафтилсиландиола. Диацетат метил-α-нафтилсиландиола представляет собой прозрачное вязкое масло, растворимое в обычных органических растворителях. При омылении щелочью дает метил-α-нафтилсиландиол.

4. Получение метил-α-нафтилдихлорсилана литийорганическим методом

а) Приготовление раствора н.бутиллития. В реакционный сосуд помещали 300 *мл* бензола, вытесняли сухим азотом воздух (в дальнейшем все операции с литием ведутся в атмосфере азота), вносили 15 *г* мелко нарезанного лития и при перемешивании вводили из капельной воронки 102 *г* хлористого н. бутила в течение 1,5 *ч* при 50—60°. После введения всего хлористого бутила реакционную смесь продолжали нагревать еще 30 *мин*. К продуктам реакции прибавляли 300 *мл* сухого бензола, охлаждали до комнатной температуры и через 2 *ч* раствор н. бутиллития отделяли фильтрованием от хлористого лития. Получено 640 *г* фильтрата, в котором титрованием 0,1 *N* раствором NaOH найдено содержание бутиллития 50,1 *г*, отвечающее выходу 73,3% от теорет.

б) Приготовление α-нафтиллития. К полученному раствору бутиллития добавляли из капельной воронки в продолжение получаса 162 *г* α-бромнафталина в 100 *мл* бензола, вначале при температуре 18—20°, под конец

* Для синтеза ди-н. бутилового эфира и диацетата метил-α-нафтилсиландиола употреблялся метил-α-нафтилдихлорсилан, полученный магнийорганическим методом.

при 40—45°. Выделившийся осадок, содержащий 70,7 *г* α-нафтиллития, отфильтровывали; выход 67,5% от теорет.

в) Получение метил-α-нафтилдихлорсилана. К раствору 78 *мл* метилтрихлорсилана в 120 *мл* бензола при постоянном перемешивании из делительной воронки добавлялась суспензия из 70,7 *г* α-нафтиллития в 140 *мл* бензола, при температуре реакционной массы ~40° (охлаждение водой). Продукт реакции перемешивался еще в течение часа, а затем подвергался фракционированной перегонке. Получено 60,2 *г* вещества с т. кип. 123—125° (1,5 *мм*); d_{20}^{20} 1,237; n_D^{20} 1,6028. По литературным данным [16]: т. кип. 122 (1 *мм*); d_{20}^{20} 1,2333; n_D^{20} 1,6025

Найдено %: C 55,62; 55,56; H 4,38: 4,36;
Cl 28,35; 28,50; Si 11,60; 11,53
$C_{11}H_{10}Cl_2Si$. Вычислено %: C 54,78; H 4,18; Cl 29,41; Si 11,63

Из данных анализа следует, что выделенный продукт отвечает метил-α-нафтилдихлорсилану; выход 47,4%. Метил-α-нафтилдихлорсилан представляет собой бесцветную густую жидкость с резким удушающим запахом, постепенно разлагающуюся на воздухе с выделением хлористого водорода; по внешнему виду и свойствам аналогичен метил-α-нафтилдихлорсилану, полученному из α-$C_{10}H_7MgBr$ и CH_3SiCl_3.

Остаток от перегонки (16,7 *г*) был подвергнут кристаллизации из смеси бензола и гептана. Выделено 12 *г* кристаллов с т. пл. 132°.

Найдено %: C 76,51; 76,48; H 4,89; 4,79
Cl 10,39; 10,54; Si 8,19; 7,67
$C_{21}H_{17}ClSi$. Вычислено %: C 75,77; H 5,15; Cl 10,65; Si 8,43

Выделенный продукт является метил-ди-α-нафтилхлорсиланом, представляющим собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в эфире, ацетоне, ароматических углеводородах, мало — в изопентане; выход 18,7%.

5. Синтез этил-α-нафтилдихлорсилана

Этил-α-нафтилдихлорсилан был приготовлен в вышеописанных условиях из 161,9 *г* нафтиллития и 196 *г* этилтрихлорсилана. Продукт реакции после отгонки растворителя фракционировался в вакууме. Получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 79—120° (1,5—2 *мм*);	1,7 *г*
Фр. II, т. кип. 122—134° (1,5—2 *мм*);	12,43 *г* (основная масса кипела при 132—134°)
Фр. III, т. кип. 134—136° (1,5—2 *мм*);	153 *г*
Остаток	68,38 *г*

Из фракции I после перекристаллизации из этилового спирта было выделено 1,2 *г* нафталина. Фракция II в основном состоит из загрязненного этил-α-нафтилдихлорсилана. Фракция III представляет собой основной продукт. Вещество обладает следующими константами: d_{20}^{20} 1,222; n_D^{20} 1,5995; выход 49,67%

Найдено %: C 56,74; 56,50; H 4,83; 4,77
Cl 28,14; 27,74; Si 11,04; 11,17
$C_{12}H_{12}Cl_2Si$. Вычислено %: C 56,52; H 4,74; Cl 27,79; Si 11,0

На основании полученных данных это вещество является этил-α-нафтилдихлорсиланом; оно представляет собой подвижную густую жидкость, легко растворимую в обычных органических растворителях. Остаток — 68,38 *г* (вязкая полутвердая масса) многократно перекристаллизовывался

из гептана. Кристаллы промывались изопентаном. Выделено 49,9 *г* кристаллов с т. пл. 94°; выход 23,8%

Найдено %: C 75,86; 75,34; H 5,69; 5,68; Cl 11,14; 11,74
$C_{22}H_{19}ClSi$. Вычислено %: C 76,15; H 5,52; Cl 10,22

Полученный продукт этил-α-динафтилхлорсилан хорошо растворяется в эфире, ацетоне, ароматических углеводородах, плохо — в изопентане.

6. Получение метил-α-нафтилсиландиола

а) Омыление диацетата метил-α-нафтилсиландиола 0.1 *N* раствором едкого натра. В колбу помещали 30 *мл* серного эфира, ампулу с навеской 1 *г* диацетата метил-α-нафтилсиландиола, добавляли 20 *г* мелко битого льда, энергичным встряхиванием разбивали ампулу и титровали 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Затем водный слой отделяли от эфирного, промывали эфиром, объединенные эфирные вытяжки дополнительно промывали водой, отгоняли эфир в вакууме (15—20 *мм*) и полученный маслообразный остаток растворяли в бензоле. Из бензольного раствора при стоянии выделяются кристаллы (0,36 *г*) вещества с т. пл. 106—107°; выход 50,8%

Найдено %: C 65,35; 65,30; H 6,13; 5,99; Si 12,85; 13,02; O 15,67; 15,69
$C_{11}H_{12}O_2Si$. Вычислено %: C 64,69; H 5,91; Si 13,74; O 15,67

Найдено: *M* 197,3; 195,3
Вычислено: *M* 204.

Метил-α-нафтилсиландиол хорошо растворим в эфире, спирте, ацетоне: плохо растворим в бензоле и петролейном эфире.

б) Гидролиз метил-α-нафтилдихлорсилана водным уксуснокислым натрием в присутствии окиси магния. В колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, помещали 0,5 *мол* уксуснокислого натрия, 0,25 *мол* окиси магния, 125 *г* воды, 125 *г* этилового эфира и к смеси постепенно добавляли из капельной воронки 0,25 *мол* метил-α-нафтилдихлорсилана при температуре ~ 0°. По окончании гидролиза эфирный раствор отделяли от водного и сушили хлористым натрием. После частичной отгонки эфира (в вакууме) к остатку добавляли петролейный эфир, что приводит к выделению осадка. После перекристаллизации из бензола и петролейного эфира получали метил-α-нафтилсиландиол в виде блестящих пластинок с т. пл. 106—107°. Смешанная проба с метил-α-нафтилсиландиолом, полученным путем гидролиза метил-α-нафтилдиацетата силандиола, не показала понижения температуры плавления.

7. Получение этил-α-нафтилсиландиола

Гидролиз этил-α-нафтилдихлорсилана раствором 0,1 *N* щелочи. К навеске 1,1087 *г* этил-α-нафтилдихлорсилана добавляли 25 *г* мелко дробленого льда, 35 *мл* серного эфира и титровали 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Эфирный слой отделяли, эфир отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 6 *мл* бензола и 20 *мл* петролейного эфира. Выделившиеся кристаллы были отделены и высушены в вакууме при остаточном давлении 2 *мм*; получено 0,48 *г* вещества с т. пл. 89—90°

Найдено %: C 66,20; 66,10; H 6,42; 6,63; Si 12,44; 12,43
$C_{12}H_{14}O_2Si$. Вычислено %: C 66,04; H 6,46; Si 12,85

Найдено: *M* 226,3; 216,1
Вычислено: *M* 218,29

Полученные данные отвечают составу этил-α-нафтилсиландиола. Этил-α-нафтилсиландиол хорошо растворим в эфире, спирте, ацетоне; мало растворим в изопентане, бензоле.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метил-α-нафтилдихлорсилан, полученный магнийорганическим методом, содержит примесь метил-α-нафтилхлорбромсилана.
2. Улучшена методика получения чистых арилалкилдихлорсиланов.
3. Найдены условия гидролиза алкиларилдигалоидсиланов, позволявшие получать алкиларилсиландиолы в индивидуальном состоянии.
4. Впервые получены и охарактеризованы следующие вещества: метил-α-нафталсиландиол, этил-α-нафтилсиландиол; этил-α-нафтилдихлорсилан, метилди-α-нафтилхлорсилан, этилди-α-нафтилхлорсилан, ди-н.бутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола и диацетат метил-α-нафтилсиландиола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев и В. И. Беляев, ДАН 120, № 2, 287 (1955).
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, В. М. Власов и В. И. Беляев, ДАН АЗ.ССР 10, 473 (1954).
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 94.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Андрианов, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, ДАН 93, 681 (1953).
5. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 34.
6. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин и В. И. Беляев, ЖОХ 24, 2202 (1954).
7. К. А. Андрианов и Н. Н. Соколов, ДАН 101, № 1, 81 (1955).
8. A. Polis, Ber. 19, 1019 (1886).
9. Schinich Irigal, Япон. пат. 1109 (151); C. A. 1953, 5427 g.
10. H. Burkhard, F. Decker, D. Harker, J. Am. Chem. Soc. 67, 2173 (1945).
11. W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber. 37, 1139 (1904).
12. G. Martin, Ber. 45, 409 (1912).
13. Ph. G. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 75, 1585 (1953).
14. P. A. Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore. J. Am. Chem. Soc. 68, 344 (1946).
15. М. Г. Воляшко, Ю. В. Морачевский, А. Д. Пельша и Т. В. Поленов, Методы анализа рассолов и солей, Госхимиздат, 1950.
16. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1123.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 8

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА

(*Сокращенный текст доклада на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 25.IV.1956 г. Москва*)

По исследованию реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот имеется значительное количество работ [1—8]. Однако, имеющиеся данные не дают представления о кинетике, химизме и составе продуктов реакции поликонденсации. Реакция поликонденсации вызывает к себе интерес по двум причинам: во-первых, эта реакция, ее механизм и кинетика тесно связаны с проблемой синтеза пептидной связи, которая имеет большое значение для биохимии. С другой стороны, как было показано ранее, реакция поликонденсации, проводимая в принятых нами условиях [9, 10], носит неравновесный характер и поэтому является удобным объектом для изучения реакции поликонденсации.

Первая попытка изучения состава продуктов поликонденсации эфиров α-аминокислот была предпринята Курциусом [1], который пытался количественно определить дикетопиперазин при конденсации этилового эфира глицина. Отсутствие подходящего метода обусловило неудачу этой первой попытки. Френкель и Качальский [3] исследовали поликонденсацию эфиров аланина для количественного определения дикетопиперазинов, используя метод возгонки. Применяя хроматографический метод, Брокман и Муссо [5] и Шрамм и Рестле [6] получили более подробные сведения о составе продуктов поликонденсации эфиров низших олигопептидов. Следует, однако, отметить, что имеющиеся в литературе данные о составе продуктов поликонденсации эфиров аминокислот и олигопептидов относятся к произвольно выбранным, обычно жестким условиям проведения реакции, которая обычно останавливается на достаточно высокой степени завершенности процесса и при этом не имеется сведений о промежуточных стадиях реакции. Настоящая работа представляет собой первую попытку систематического исследования состава продуктов поликонденсации на разных стадиях процесса. При выборе объекта исследования мы остановились на этиловом эфире глицина по следующим соображениям: 1) реакции этилового эфира глицина подвергались неоднократному исследованию и поэтому они наиболее подробно изучены; 2) ранее нами были разработаны [9, 10] условия проведения реакции поликонденсации этилового эфира глицина, позволяющие получить однозначные и повторяющиеся данные. Изучение состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина на разных стадиях процесса является удобным также и потому, что нами для продуктов этой реакции была ранее разработана методика определения дикетопиперазина [11] и диглицилглицина [12]. Эфиры глицина легко перегоняются (особенно при уменьшенном давлении), что позволяет выделить непрореагировавший мономер из реакционной массы. Это дает возможность сравнительно просто определить степень завершенности процесса.

Хорошая растворимость в воде глициновых пептидов, образующихся на первых этапах реакции поликонденсации, значительно повышает точ-

ность изучения их состава при титровании медью в щелочной среде и измерении аминного азота по ван-Слайку. На более поздних стадиях реакции (свыше 20 *ч*) уже появляется высокомолекулярный полиглицин, трудно растворимый в воде и слабых щелочах, что заставило нас ограничить время исследования до 15 *ч*. Наиболее интересные превращения наблюдаются в течение первых 8—10 *ч*, после чего в реакционной среде происходят незначительные количественные изменения, приводящие к дальнейшему постепенному росту молекулярного веса полиглицина.

Тетрапептиды и более высокомолекулярные пептиды появляются уже через 2—3 *ч*. после начала реакции и в дальнейшем их количество непрерывно увеличивается. Интересно отметить, что относительное количество дикетопиперазина в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина не является постоянным, а постепенно уменьшается с увеличением глубины завершенности процесса. В начале реакции (1,5—2 *ч*) количество дикетопиперазинов достигает 40% общего количества продуктов поликонденсации, затем постепенно понижается до 17—19%. На первых этапах реакции (5—6 *ч*) количество этилового эфира диглицилглицина сначала возрастает и достигает максимальной величины (до 30%), а затем количество диглицилглицина непрерывно уменьшается, по мере того как часть их превращается в более высокомолекулярные соединения с большей скоростью, чем в тех же условиях вновь образуется эфир трипептида.

Изучение кинетики превращения мономера в соответствующие продукты кондесации показало, что превращение происходит по реакции первого порядка, константа скорости которой в присутствии 2% углекислоты $5{,}85 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир глицина, полученный по Фишеру [13], загружался в ампулы совместно с катализатором — углекислым газом (2 *мол* % по отношению к навеске эфира) по ранее описанной методике [9]. Все опыты проводились при температуре 40 ± 0,01°, при которой не наблюдается термической деструкции пептидов. По истечении заданного времени (больше 2 *ч*) реакционная ампула вскрывалась и ее содержимое переносилось в абсолютный эфир (10—12 объемов от содержимого ампулы) для экстракции мономера.

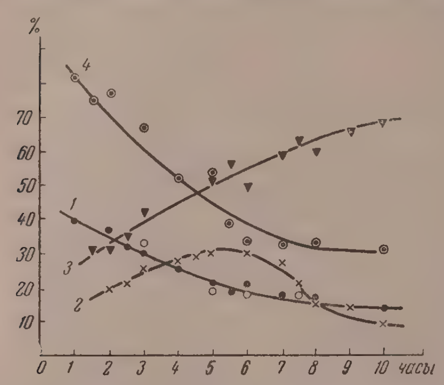
Твердая масса полимера тщательно растиралась стеклянной палочкой до образования мелкой белой суспензии. Продукт поликонденсации отфильтровывался и промывался (2—3 раза) новыми порциями серного эфира. Полученный белый порошок 3—4 *ч* сушился в вакууме над концентрированной серной кислотой и затем подвергался исследованию.

Для определения количества декетопиперазина в этих продуктах их навеска (20—30 *мг*) растворялась в воде (3—5 *мл*) и отбиралась проба для определения аминного азота по методу ван-Слайка. Одновременно навеска твердого вещества растворялась в 0,1 *N* NaOH и нагревалась 2 *ч* при 40° с последующим определением аминного азота. По увеличению аминного азота после гидролиза дикетопиперазина находилось его количество в процентах в твердой фазе (кривая *1*, фиг. 1), а пересчетом на количество всех продуктов реакционной среды (т. е. к навеске исходного мономера) вычислялось количество дикетопиперазина в процентах к общему весу реакционной массы (кривая *1*, фиг. 2).

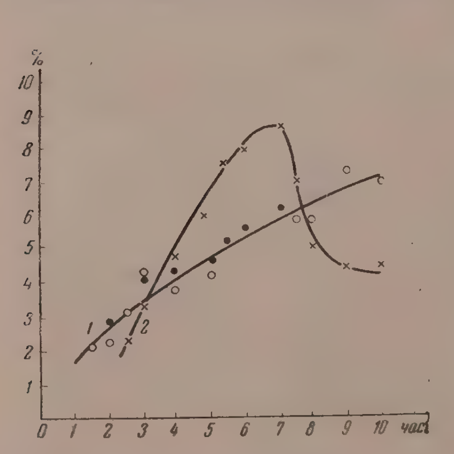
Следует отметить, что в начале процесса (около 2 *ч*) почти половину твердой части поликонденсата составляет дикетопиперазин. Можно предположить, что на более ранних стадиях реакции его количество еще больше. Однако слишком малые количества образующегося поликонденсата в первые минуты процесса не дают возможности получить точные количественные данные о содержании дикетопиперазина. Одновременно произ-

водилось количественное определение дикетопиперазина «медным» методом [11].

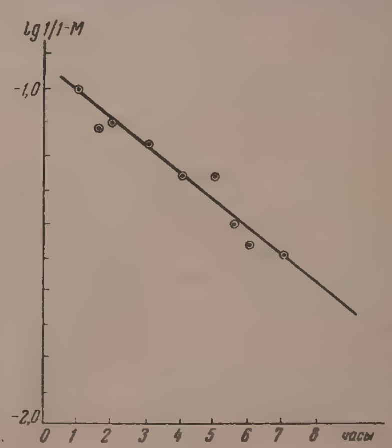
Содержание эфиров три- и «тетрапептидной» (тетра- и более высокомолекулярные пептиды) фракций определялось по описанной ранее [12] методике дифференцированного титрования. По количеству пошедшей на титрование меди от «точки — перехода» до появления взвеси $Cu(OH)_2$ вычислялось содержание эфира диглицилглицина в процентах к твердой части реакционной массы (кривая *2*, фиг. 1) и пересчетом на общее количество реакционной массы (т. е. к навеске исходного эфира) находилось количество эфира трипептида в процентах от общего веса реакционной массы (кривая *2*, фиг. 2). Из приведенных данных отчетливо видно, что наибольшее количество эфира диглицилглицина образуется через 5—6 *ч* от начала реакции. На поздних периодах реакции изменения в образовании эфиров трипептидов происходят гораздо медленнее. Начиная с 5 *ч*, реакционная масса в условиях опыта полностью отвердевает и реакция протекает в основном в гетерогенной фазе, что, вероятно, и является причиной снижения скорости дальнейшего исчезновения эфира диглицилглицина из реакционной среды. Титрование продуктов поликонденсации этилового эфира глицина, полученных на первом часу реакции, весьма затруднено из-за наличия значительных количеств эфира диглицина.



Фиг. 1. Состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина (в %): *1* — дикетопиперазин ● — измерено по увеличению аминного азота; ○ — измерено «медным» методом; *2* — этиловый эфир диглицилглицина (x); *3* — «тетрапептидная» фракция (▼); *4* — свободный этиловый эфир глицина (⊙)



Фиг. 2. Содержание дикетопиперазина и этилового эфира диглицилглицина (в % к исходной навеске монометра): *1* — дикетопиперазин; *2* — этиловый эфир диглицилглицина



Фиг. 3. Связывание этилового эфира глицина (*M*)

Полученные при том же титровании 0,04 *M* $CuSO_4$ данные о «тетрапептидной» фракции приведены на кривой *3* фиг. 1 (содержание в твер-

дой фазе). Уже на первых этапах реакции (1,5—2 *ч*) титрованием $CuSO_4$ в щелочной среде удается обнаружить некоторое количество «тетрапептидной» фракции.

Не вступивший в реакцию мономер отмывался от твердой части абсолютным эфиром и после отгонки последнего в вакууме (10 *мм*, 35°) взвешивался. Условия вакуумной отгонки эфира, как показал опыт, обеспечивают полное удаление не только серного эфира, но и этилового спирта, выделившегося во время реакции. Оставшаяся жидкость является чистым мономером (дает теоретическое количество аминного азота).

Количественные данные о непрореагировавшем мономере приведены на кривой *4* фиг. 1 и на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что указывает на первый порядок реакции исчезновения мономера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Первоначальным актом реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот, подобно другим реакциям того же типа, является взаимодействие двух молекул мономера с образованием эфира димера:

$$\underset{(I)}{NH_2\cdot CHR\cdot COOR'} + NH_2\cdot CHR\cdot COOR' \rightarrow \underset{(II)}{H[HN\cdot CHR\cdot CO]_2OR'} + R'OH.$$

Не исключена также возможность одновременного взаимодействия всех четырех функциональных групп двух мономерных молекул с образованием циклического димера. Однако этот случай мало вероятен, так как требует особых условий пространственного размещения одной молекулы мономера относительно другой. Гораздо более вероятным, безусловно, является образование эфира димера (II); последний в дальнейшем может превращаться в двух направлениях: а) взаимодействие с мономером или подобным себе эфиром димера (II) и образованием линейных пептидов (III), (IV):

$$\underset{(II)}{H[HN\cdot CHR\cdot CO]_2OR'} \xrightarrow{+H_2N\cdot CHR\cdot COOR'} \underset{(III)}{H[HN\cdot CHR\cdot CO]_3OR'} + R'OH$$

$$\xrightarrow{+H[HN\cdot CHRCO]_2OR'} \underset{(IV)}{H[HN\cdot CHR\cdot CO]_4OR'} + R'OH$$

б) внутримолекулярным взаимодействием функциональных групп эфира дипептида с образованием циклического димера — дикетопиперазина

$$\underset{(II)}{\begin{matrix} CO - CHR - NH_2 \\ | \\ NH - CHR - COOR' \end{matrix}} \rightarrow \begin{matrix} & NH & \\ RHC & & CO \\ OC & & CHR \\ & NH & \end{matrix} + R'OH,$$

т. е. обрыв цепи на стадии димера.

Количество дикетопиперазина в результате поликонденсации зависит от того, по какому из двух указанных путей пойдет процесс. Полученные результаты дают количественное представление о соотношении реакций (а) и (б) как в начальный период реакции поликонденсации этилового эфира глицина, так и на последующих стадиях. Обращает на себя внимание большое содержание дикетопиперазина в поликонденсате в первые часы реакции (1—2 *ч*), доходящее до 40% всей твердой фазы (кривая *1*, фиг. 1). Есть основание думать, что на еще более ранних стадиях процесса их количество еще больше. Таким образом, в начале реакции поликонденсации этилового эфира глицина реакция циклизации и реакция

образования линейных полимеров имеют почти одинаковую скорость, но по мере накопления в реакционной массе эфира диглицилглицина (кривая *2*, фиг. 1) мономер начинает расходоваться с большей скоростью на образование эфиров полиглицина, вследствие чего содержание дикетопиперазина в поликонденсате уменьшается.

Имеются основания предполагать, что по мере увеличения количества эфира диглицилглицина и тетрапептидной фракции в реакционной среде увеличивается вероятность взаимодействия молекул мономера с функциональными группами полимерных молекул. Это и является причиной того, что на последующих этапах реакции (после 5 *ч*) наблюдается преимущественное перед циклизацией образование линейных продуктов поликонденсации.

Максимальное содержание эфира трипептида, как видно из кривой *2* фиг. 1, наблюдается через 5—7 *ч*. Именно после этого промежутка времени основная масса мономера оказывается прореагировавшей, и дальнейшие процессы становятся возможными только за счет взаимодействия эфиров низших пептидов, и в первую очередь эфира диглицилглицина. Сюда относятся процессы взаимодействия с мономером, а также с эфирами димеров, тримеров и более высокомолекулярных пептидов. Все они ведут к исчезновению эфиров трипептидов, как не имеющих больше для себя достаточного источника образования — мономера.

То, что содержание эфира триглицина претерпевает менее значительные изменения в последующие этапы (после 10 *ч*), повидимому, объясняется затвердеванием к этому времени всей реакционной массы и протеканием реакции в дальнейшем в твердой фазе.

ВЫВОДЫ

1. Произведено исследование состава продуктов реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии 2% CO_2, при 40° на разных глубинах процесса. Измерялось количественное содержание свободного мономера, дикетопиперазина и этилового эфира диглицилглицина.

2. Установлено, что связывание мономера является реакцией первого порядка. На первых этапах реакции (2—3 *ч*) идет преимущественное образование дикетопиперазина. На последующих стадиях относительное содержание дикетопиперазинов снижается за счет более быстрого накопления продуктов линейной поликонденсации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Curtius, Ber. **37**, 1284 (1904).
2. E. Fischer, Ber. **39**, 530 (1906).
3. M. Frankel, E. Katchalski J. Am. Chem. Soc. **64**, 2264, 2268 (1942).
4. E. Pacsu, E. J. Wilson, J. Org. Chem. 7, 117, 126 (1942).
5. H. Brockmann, H. Musso, Ber. **87**, 581 (1954).
6. G. Schramm, H. Restle, Die Makromol. Chem. **13**, 103 (1954).
7. H. Rydon, P. Smith, J. Chem. Soc. **1955**, 2542.
8. L. Sluytermann, H. J. Wenendaal, Rec. **71**, 137, 277 (1952).
9. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 663.
10. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 1112.
10. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 773.
12. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 626.
13. E. Fischer, Ber. **34**, 433, 2868 (1901).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

А. М. ПОЛЯКОВА, В. В. КОРШАК, А. А. САХАРОВА, А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и Г. И. НИКИШИН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

СООБЩЕНИЕ 3

Ранее [1] нами была осуществлена полимеризация по радикальной схеме (в присутствии перекиси третичного бутила) под давлением 5500 *атм* при 130° 19 алкенилсиланов различного строения. Было показано, что в то время как моноалкенилсиланы образуют жидкие полимеры (димеры-гексамеры), полиалкенилсиланы (ди- и триаллилсиланы, а также тетрааллил- и тетраизобутенилсиланы) полностью полимеризуются в трехмеры с температурой разложения выше 250°. Кроме того, было установлено различие в способности к полимеризации у α- и β-алкенилсиланов на примерах триэтилаллилсилана и триэтилвинилсилана, из них первый полимеризуется до пентамера, второй образует октамер.

Было отмечено положительное влияние давления на скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров. Так, диметил- и фенилметилдиаллилсиланы образуют под давлением 5500 *атм* трехмеры, в то время как под атмосферным давлением в тех же условиях они не полимеризуются вовсе. Метилтриаллилсилан полимеризуется под высоким давлением (5500 *атм*) в течение 6 *ч* в твердый стекловидный продукт — трехмер; в тех же условиях без применения высокого давления он образует желеподобный полимер. Полимеризация триэтилвинил- и три-н. бутилаллилсиланов под атмосферным давлением приводит к образованию более низкомолекулярных продуктов и с меньшим выходом по сравнению с полимеризацией под действием высокого давления.

В настоящем сообщении (табл. 1—3) приводятся данные по полимеризации уже 47 алкенилсиланов, что позволяет значительно полнее охарактеризовать склонность кремнеолефинов к полимеризации. Результаты исследований показывают, что трихлоралкенилсиланы, такие как трихлорметаллилсилан и трихлорвинилсилан [2] почти не полимеризуются, значительно лучше идет полимеризация триалкилалкенилсиланов и особенно далеко она проходит в случае триалкоксиалкенилсиланов.

Это последнее обстоятельство мы, как и Каназаши [3], склонны объяснить свободным вращением OR-групп, на что указывали еще Б. А. Арбузов и Шавша [4]. Однако мы должны отметить, что не во всех случаях это свободное вращение алкоксигрупп имеет место. При изучении в тех же стандартных условиях полимеризации циклопентадиенилтриэтоксисилана — $C_5H_5Si(OC_2H_5)_3$ мы обнаружили, что это соединение не полимеризуется, тогда как циклопентадиенилтриметилсилан $C_5H_5Si(CH_3)_3$ образует полимер с молекулярным весом, равным 1334 (декамер).

Мы должны также отметить малую активность алкенилсиланов в каталитической полимеризации (с $AlCl_3$). Подобно тому, как Каназаши [3] установил, что в случае триметилвинилсилана полимеризация по радикальной схеме приводит к образованию тримера, а полимеризация по ионной схеме (с $AlCl_3$) не имеет места, мы нашли, что в случае триэтилизокротилсилана образуется тетрамер при радикальной полимеризации и димер — при ионной. Зоммер и Тейлор [5] также наблюдали полимериза-

Таблица 1

Полимеризация α-алкенилсиланов (винилсиланов)

№ по пор.	Мономер кремнеолефина	Давление в *атм*	Характер полученного продукта	Продукты полимеризации: молекулярный вес (средний)	степень полимеризации	выход полимера в %
1	$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	5500	Бесцветная прозрачная вязкая масса	1109	8	36,6
1а	$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	1	Бесцветное масло	653	4	24,9
2	$(C_2H_5)_3SiC(CH_3)=CH_2$	5500	Темножелтый, вязкий	588	4	19,3
3	$(C_2H_5)_3SiCH=CH-CH_3$	5500	Желтоватая жидкость	378	2	9,23
4	$(C_2H_5)_3SiCH=C(CH_3)-CH_3$	5500	То же	630,4	4	9,0
5	$(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$	5500	Темная, маслоподобная жидкость	230	2	5,2
6	$(CH_3)_3SiCH=CH-CH_3$	5500	Не полимеризуется			
7	$(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)-CH_3$	5500	Не полимеризуется			
8	$(C_2H_5)_3SiCH=CHSi(C_2H_5)_3$	5500	Желтоватый полимер	409	2	10,0
9	$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$	5500	Не полимеризуется			
10*	$[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$	5500	Желтоватая жидкость	918,5	5	56,0
11*	$(CH_2=CH)_4Si$	5500	Желтоватый твердый полимер	Трехмер		
12	$(C_2H_5)_3SiCH=CHCl$	5500	Не полимеризуется			
13	$(CH_3)_3SiCH=CHCl$	5500	Не полимеризуется			
14	$(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$	5500	Не полимеризуется			
15	$[(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2]_2$	5500	Желтоватая вязкая жидкость	1431	12,7	26,0

* Синтезированы В. Г. Глуховцевым.

цию алкенилсилана (аллилтриметилсилана) в присутствии $AlCl_3$ в низкомолекулярный продукт.

При синтезе диметилдивинилсилана мы наряду с мономером получили и димер. Мономер, как оказалось, не вполне чистый, не полимеризовался (на отсутствие склонности к полимеризации по радикальной схеме у диметилдивинилсилана указывает и Каназаши [3]). Димер в условиях полимеризации образовал декамер.

Впервые полученный тетравинилсилан легко полимеризовался в трехмер. Одним из наиболее интересных фактов является констатация на очень большом числе примеров большей склонности к полимеризации у триэтилсилилалкенов по сравнению с триметилсилилалкенами. В тех же условиях, в которых триметилпропенилсилан не полимеризуется, триэтилпропенилсилан образует димер. В то время как триметилизопропенилсилан полимеризуется до димера, триэтилизопропенилсилан превра-

Таблица 2

Полимеризация β-алкенилсиланов

№ по пор.	Мономер кремнеолефина	Давление в *атм*	Характер полученного продукта	Продукты полимеризации: молекулярный вес (средний)	степень полимеризации	выход полимера в %
1	$(C_2H_5)_3SiCH_2—CH=CH_2$	5500	Бесцветное масло	781	5	20,0
2	$(CH_3)_3SiCH_2—CH=CH_2$	5500	То же	477	4	43,9
3	$Cl_3SiCH_2—C=CH_2$ | CH_3	5500	Незначительное количество темного продукта			
4	$(CH_3)_2ClSiCH_2—C=CH_2$ | CH_3	5500	Желтоватый вязкий полимер	889	6	3,7
5	$(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2—CH=CH_2$	5500	Бесцветное масло	921	5	22,1
6	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_2—CH=CH_2$	5500	То же	734	3	43,2
6а	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_2—CH=CH_2$	1	То же	526	2	19,3
7	$(C_2H_5O)_3SiCH_2—CH=CH_2$	5500	Вязкая масса	1266	6	16,6
8	$(C_2H_5)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый полимер	Трехмер		~100
а	$(C_2H_5)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	3500	Твердый растворимый в бензоле	2112	13	25
9	$(CH_3)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Прозрачный твердый	Трехмер		~100
9а	$(CH_3)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	3500	Твердый растворимый в бензоле	1256	8	30,8
9б	$(CH_3)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	1	Не полимеризуется			
10	$(C_2H_5)HSi(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый	Трехмер		~100
10а	$(C_2H_5)HSi(CH_2—CH=CH_2)_2$	1	Желтоватый вязкий	433	3	13,9
11	$(CH_3)HSi(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый	Трехмер		~100
12	$(CH_3)(C_6H_5)Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый	Трехмер		~100
12а	$(CH_3)(C_6H_5)Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	1	Не полимеризуется			
13	$(C_6H_5)_2Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый	Трехмер		~100
14	$(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)Si(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Вязкая темножелтая масса	466	2	18,2
15	$(C_3H_7)HSi(CH_2—CH=CH_2)_2$	5500	Желтоватый твердый полимер	Трехмер		~100
16	$(CH_3)_2Si(CH_2—C=CH_2)_2$ | CH_3	5500	Желтоватый твердый (растворим в бензоле)	3250	20	38
17	$(CH_3)Si(CH_2—CH=CH_2)_3$	5500	Бесцветный твердый	Трехмер		~100
17а	$(CH_3)Si(CH_2—CH=CH_2)_3$	1	Желеподобный продукт			
18	$(CH_3)Si(CH_2—C=CH_2)_3$ | CH_3	5500	Бесцветный твердый	Трехмер		~100
19	$Si(CH_2—CH=CH_2)_4$	5500	То же		»	~100
20	$Si(CH_2—C=CH_2)_4$ | CH_3	5500	То же		»	~100

щается в тетрамер. Указанное влияние этильных групп было отмечено и на примере γ-алкенилсиланов. Триметил-γ-бутенилсилан образует димер, триэтил-γ-бутенилсилан в тех же условиях полимеризуется до гептамера.

Мы склонны объяснить указанные факты наличием у соединений

Таблица 3

Полимеризация γ, δ, ε-алкенил- и циклопентадиенилсиланов

№ по пор.	Мономер кремнеолефина	Давление в *атм*	Характер полученного продукта	Продукты полимеризации		
				молекулярный вес (средний)	степень полимеризации	выход полимера в %
1	$(C_2H_5)_3SiCH_2—CH_2—CH=CH_2$	5500	Вязкий желтоватый	1157	7	20,7
2	$(CH_3)_3SiCH_2—CH_2—CH=CH_2$	5500	Желтоватое масло	236	2	28,5
3	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2—CH_2—CH=CH_2$	5500	Бесцветное густое масло	726,5	5	74,3
3а	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2—CH_2—CH=CH_2$	1	То же	381	2	13,5
4	$(C_2H_5)(CH_3)_2SiCH_2—CH_2—CH=CH_2$	5500	То же	609,8	4	59,1
5	$(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$		Густое масло	724,1	4	33,9
5а	$(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$	1	Не полимеризуется			
6	$(CH_3)_3SiCH_2—CH_2—C(CH_3)=CH_2$	5500	Густая масса	332	2	6,6
7	$(C_2H_5)_3Si—CH_2—CH(CH_3)—CH=CH—CH_3$	5500	Желтоватый вязкий полимер	830	4	3,7
8	$(C_3H_7)_3SiCH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$	5500	Вязкий прозрачный	3374	14	72,9
8а	$(C_3H_7)_3SiCH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$	1	Желтоватый вязкий	712	3	9,8
9	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$	5500	Вязкий прозрачный	3970	14	48,5
9а	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiCH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH=CH_2$	1	Желтоватый вязкий	1258	4	6,5
10	$(CH_3)_3SiCH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2$	5500	Вязкий прозрачный	979	6	70,0
11	$C_5H_5Si(OC_2H_5)_3$	5500	Не полимеризуется			
12	$C_5H_5Si(CH_3)_3$	5500	Вязкая светло-коричневая масса	I фр. 220,4 II фр. 1334	2 10	35 23

с триэтилсилильными радикалами σ,σ-сопряжения, отсутствующего у соединений с триметилсилильными радикалами

$$\bar{H}—\overset{+}{C}H_2—\overset{-}{C}(\overset{+}{H})_2—\overset{+}{Si}\lessgtr \qquad \left(\bar{H}—\underset{\sigma}{\overset{+}{C}}—\underset{\sigma}{\bar{C}}—\overset{+}{Si}\lessgtr\right)$$

Ранее [6] мы уже имели повод наблюдать у соединений с триэтилсилильными радикалами экзальтацию молекулярной рефракции, что также говорит о наличии здесь сопряженной системы.

На большом числе примеров в настоящем исследовании, также как и ранее [1], нами установлено стимулирующее влияние давления на скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров. Влияние давления

особенно показательно в случае диалкенилсиланов. В то время как диэтил- и диметилдиаллилсиланы полимеризуются под давлением 5500 *атм* в трехмеры, те же силаны под давлением 3500 *атм* образуют растворимые твердые полимеры. Наконец, следует отметить, что в настоящем исследовании впервые проведена полимеризация алкенилсиланов с двумя атомами кремния: 1,2-дитриметилсилилэтилена (I), 1,2-дитриэтилсилилэтилена (II) и 1,1-дитриметилсилилэтилена (III). Установлено, что вещество (I) не полимеризуется; вещество (II) — образует димер (еще один пример влияния этильных радикалов); вещество (III) — структурный аналог изобутилена (в то время как (I) является структурным аналогом псевдобутилена) полимеризуется уже до пентамера.

Наряду с полимеризацией алкенилсиланов нами исследовалась также сополимеризация алкенилсиланов с метилметакрилатом. Ранее [7] нами была установлена принципиальная возможность получения сополимеров алкенилсиланов без применения высокого давления на примере полиалкенилсиланов. При этом оказалось, что из числа исследованных полиалкенилсиланов только тетраметаллилсилан образует трехмерный полимер с метилметакрилатом. Остальные полиалкенилсиланы — диметилдиметаллил- и метилдиаллилсиланы — образуют линейные сополимеры. Три-н. бутилаллилсилан не способен сополимеризоваться с метилметакрилатом. В настоящем сообщении приводятся данные (табл. 4) по сополимеризации моно- и диалкенилсиланов с метилметакрилатом, осуществленной как под высоким (5500 *атм*), так и под атмосферным давлением. Были исследованы: фенилдиметилаллилсилан, диметилдиаллил-, метилфенилдиаллил- и диметилдиметаллилсиланы.

В опытах варьировалось соотношение кремнеолефина с метилметакрилатом и продолжительность их взаимодействия. Нами подтвержден установленный ранее [7] факт образования растворимых сополимеров диметилдиметаллилсилана с метилметакрилатом под атмосферным давлением. Вместе с тем показано, что при применении высокого давления (5500 *атм*) продукт сополимеризации содержит некоторое количество (~8%) нерастворимого полимера — трехмера. Остальные диалкенилсиланы (из числа изученных нами) образуют смесь растворимых и нерастворимых сополимеров со значительным преобладанием последних. При этом количество нерастворимых сополимеров возрастает с увеличением как относительного содержания кремнеолефина в исходной смеси, так и продолжительности реакции сополимеризации. Давление также способствует образованию большего количества нерастворимых сополимеров. Нами получены сополимеры фенилдиметилаллилсилана с метилметакрилатом, с содержанием кремния 0,79 и 1,63%, причем величины вязкости ($\eta_{уд}/c$, $c = г/100$ *мл*) этих сополимеров меньше соответствующих величин для гомополимеров метилметакрилата, полученных в тех же условиях. Согласно экспериментальным данным, применение высокого давления в сополимеризации приводит в большинстве случаев к получению полимеров с более высокой вязкостью по сравнению с полимерами, образующимися под атмосферным давлением. В результате исследования термомеханических кривых сжатия, проведенного для большинства полученных полимеров и сополимеров, было найдено, что гомополимеры диалкенилсиланов, таких, как диметил- и фенилметилдиаллилсиланы, представляют собой трехмеры; они не размягчаются вплоть до температур порядка 400° (при этих температурах наблюдалось лишь обугливание верхнего слоя образцов). Сополимеры этих же диалкенилсиланов с метилметакрилатом обнаруживают как температуру перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние ($T_с$), так и температуру перехода в вязкотекучее состояние ($T_т$). $T_с$ и $T_т$ определялись непрерывным методом при постоянно приложенной нагрузке 0,5 *кг* и диаметре пуансона 4 *мм*. За $T_с$ принималась температура, при которой пуансон вдавливался в образец на 0,05 *мм*.

Таблица 4

Сополимеризация алкенилсиланов с метилметакрилатом

№ по пор.	Кремнеолефин	Соотношение компонентов в исходной смеси в молях: мма*	Соотношение компонентов в исходной смеси в молях: кремнеолефин	Условия полимеризации: давление в *атм*	Условия полимеризации: продолжительность в ч.	Характер сополимера	Состав сополимера в %: растворимый	Состав сополимера в %: нерастворимый	T_c	$T_т$	$\eta_{уд}/c$	Элементарный состав сополимера, найдено в %: C	найдено в %: H	найдено в %: Si	вычислено по % Si: C	вычислено по % Si: H	n/m
1	—	1	0	5500	6	Твердый, прозрачный	100	—	96,5	—	1,177						
2	—	1	0	1	6	То же	100	—	91	—	0,809						
3	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiCH_2-CH=CH_2$	6	1	5500	6	» »	100	—	94	173	0,818	59,33	8,26	1,63	61,53	8,11	15,4
4	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiCH_2-CH=CH_2$	6	1	1	6	» »	100	—	88	154	0,366	60,41	8,38	0,79	60,78	8,07	33,8
5	$(C_6H_5)CH_3Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	11,7	1	5500	6	» »	17,5	82,5	б) 91	б) 191	0,712	а)**61,10	8,54	1,29	61,51	8,08	19,7
												б) 59,35	7,88	1,25	61,59	8,08	20,4
6	$(C_6H_5)CH_3Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	11,7	1	1	6	» »	22,5	77,5	б) 80,5	б) 156	0,510	а) 61,51	8,37	1,30	61,61	8,08	19,6
												б) 58167	7,61	1,92	62,42	8,13	14,4
7	$(C_6H_5)CH_3Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	39	1	5500	6	» »	100	—	66	152,5	0,641	59,31	8,37	0,33	60,41	8,02	82,4
8	$(C_6H_5)CH_3Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	39	1	1	6	» »	100	—	72,5	146	0,474	60,0	8,39	0,87	61,08	8,06	30,2
9	$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	14,5	1	1	6	» »	49,1	50,9	—	—	0,605	а) 60,40	8,38	0,55	60,23	8,10	49,6
												б) 57,77	7,76	1,71	60,73	8,29	15,0
10	$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	14,5	1	1	50	» »	—	100	—	—	—	59,83	8,33	0,63	60,26	8,11	43,14
11	$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	1	1	1	50	» »	—	100	64,2	145	—	59,77	8,90	8,40	63,58	9,43	1,94
12	$(CH_3)_2Si(CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH_2)_2$	7,2	1	5500	6	» »	91,6	8,4	а) 91	а) 178,5	0,783	а) 60,73	8,38	0,60	60,40	8,14	45,09
												б) 60,11	8,43	1,43	60,86	8,32	17,9
13	$(CH_3)_2Si(CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH_2)_2$	9,9	1	1	6	» »	100	—	121	173	0,372	60,11	8,19	0,62	60,43	8,14	43,6
14	$(CH_3)_2Si(CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH_2)_2$	1	1	1	50	Смесь жидкого и твердого продукта ***	100	—	97	155	0,424	61,58	8,53	0,73	60,40	8,14	36,7

* мма — метилметакрилат.

** а) результаты элементарного анализа и величины T_c и $T_т$ растворимой части сополимера; б) то же для нерастворимой части.

*** В таблице представлены данные элементарного анализа и величина $\eta_{уд}/c$ твердого продукта.

Более подробное изучение физико-механических свойств полимеров и сополимеров алкенилсиланов явится предметом дальнейшего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование полимеризации и сополимеризации под давлением проводилось в тех же условиях, как и описанное ранее [1], т. е. в присутствии перекиси третичного бутила в количестве 3 вес. %, при 130° под давлением 5500 *атм* (в некоторых опытах применялось меньшее давление). Опыты без применения высокого давления проводились в стеклянных запаянных ампулах. Продолжительность опытов по полимеризации составляла 6 *ч*, опытов по сополимеризации — 6 и 50 *ч*.

Обработка низкомолекулярных продуктов полимеризации производилась ранее описанным методом [1]. Высокомолекулярные полимеры (сополимеры) очищались переосаждением из ацетона метиловым спиртом. Молекулярный вес низкомолекулярных полимеров определялся криоскопическим методом с применением в качестве растворителя бензола. Относительные вязкости растворов сополимеров в дихлорэтане были измерены в вискозиметре Оствальда при 20°. Концентрация растворов составляла 0,4 *г* в 100 *мл*. Состав сополимеров определялся по содержанию кремния и рассчитывался, как и ранее [7], по формуле

$$\frac{n}{m} = \frac{\frac{2806}{\%\mathrm{Si}} - M_2}{M_1},$$

где n — число остатков мономера (M_1) — метилметакрилата и m — число остатков кремнийолефина (M_2). Полученные результаты представлены в табл. 1—4.

Авторы выражают благодарность Б. Л. Цетлину за помощь в определении термомеханических свойств полимеров и сополимеров и обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась склонность к полимеризации моно- и полиалкенилсиланов под высоким и атмосферным давлениями.
2. Установлено, что алкенилсиланы проявляют различную склонность к полимеризации в зависимости от строения.
3. Показано положительное влияние давления на скорость полимеризации алкенилсиланов и молекулярный вес получающихся полимеров.
4. Исследовалась сополимеризация с метилметакрилатом моно- и диалкенилсиланов: фенилдиметилаллил-, диметилдиаллил-, метилфенилдиаллил- и диметилдиметаллилсиланов. Определены термомеханические свойства сополимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, ДАН 99, 785 (1954).
2. J. H. Wagner, D. L. Bailly et al., Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953).
3. M. Kanasashi, Bull. Chem. Soc. Japan. 28, 44 (1955).
4. Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН 68, 859 (1949).
5. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948).
6. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 182.
7. В. В. Коршак, А. Д. Петров, Н. Г. Матвеева, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и С. И. Садых-Заде, ЖОХ 26, 1209 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ и Г. М. МАМЕДАЛИЕВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ И ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Перенос метильных групп из одной молекулы ароматического углеводорода в другую молекулу и реакция деалкилирования алкилзамещенной ароматики в жидкой фазе с участием хлористого алюминия были предметом исследования ряда авторов в конце прошлого столетия [1, 2]. Практическое значение этих исследований было осознано в период войны 1914—1918 гг., когда обратили внимание на возможность получения толуола из ксилола и из соответствующих фракций каменноугольной смолы [3, 4]. Эти реакции были подробно изучены нами в одном из предыдущих исследований [5], посвященных синтезу толуола алкилированием и деалкилированием ароматических углеводородов. В этой работе отмечалось исключительно благоприятное влияние повышенного давления (20—25 *атм*) на выход толуола при сопряженном алкилировании и деалкилировании смеси ксилолов, полиметилбензолов и бензола.

В период второй мировой войны за очень короткий срок в крупных промышленных масштабах было создано и в дальнейшем значительно расширено производство этилбензола, кумола и бутилбензолов. В технике получил применение процесс каталитического синтеза толуола на основе конденсации бензола с метиловым спиртом, осуществляемый над цинкфосфатным катализатором при повышенном давлении. В производстве алкилированных ароматических углеводородов, независимо от характера использованных катализаторов и условий синтеза, в качестве побочного продукта реакции образуется некоторое количество ди-, три- и полиалкилбензолов, выкипающих выше конца кипения авиационных бензинов [6, 7]. Фактически с появлением упомянутых производств толуола и алкилированной ароматики полученные при этих процессах полиалкилбензолы, наряду с идентичными фракциями каменноугольной и пиролизной смолы, создали реальную промышленную сырьевую базу для реакции деалкилирования.

В последнее десятилетие, в связи с широким использованием алюмосиликатных катализаторов в переработке нефти, они были также успешно применены в реакции деалкилирования полиалкилбензолов. Более значительные результаты получены при использовании алюмосиликатов в сопряженных реакциях деалкилирования и алкилирования в смесях бензола с ароматическими углеводородами различной степени замещения.

Одним из авторов настоящей работы [8] была исследована реакция деалкилирования и межмолекулярного переноса алкильных групп диизопропилбензола в присутствии природных алюмосиликатных катализаторов. Были проведены опыты в интервале температур 350—450°, давлении 20—60 *атм*, различной продолжительности цикла реакции и определены доли участия основных и сопутствующих реакций.

Молдавский и Бездель [9] изучили механизм реакции деалкилирования различных алкилбензолов над активированным природным алюмосиликатом — гумбрином. Авторы установили, что в принятых ими условиях (температура 410°, скорость 1,5 : 1) легкость отщепления алкильной группы увеличивается с увеличением степени поляризации связи между ал-

кильной и фенильной группами исходного алкилбензола. В работе Гансфорда, Меерса и Саханена [10] приведены результаты опытов, проведенных с ксилолом, псевдокумолом, метилнафталином и диэтилбензолом в присутствии алюмосиликатов при атмосферном давлении и температурах 450—540°.

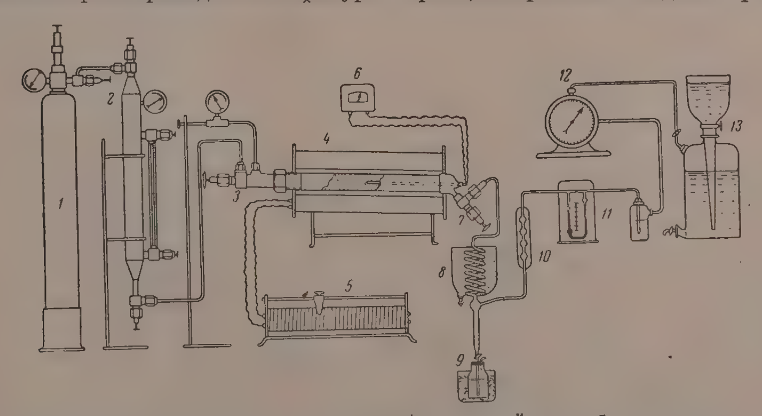
При каталитической переработке смолы, получаемой при пиролизе нефти, в присутствии синтетического алюмосиликатного катализатора достигается существенное увеличение выхода толуола, что в значительной степени происходит в результате сопряженных реакций деалкилирования и алкилирования ароматических углеводородов и гидростабилизации олефинов [11]. Изучение природы непредельных углеводородов, входящих в состав продуктов пиролизной смолы и керосина термического крекинга [12], показало, что последние представляют собой в основном соединения циклического строения, которые над алюмосиликатом в результате реакции переноса водорода превращаются в ароматические углеводороды.

Заслуживают внимания исследования Иогансона и Ватсона [13], посвященные сопряженному алкилированию и деалкилированию смеси бензола и ксилола в присутствии алюмосиликатов при повышенном давлении. Из исследований последних лет интерес представляет работа Роберта и Гуда [14], в которой сравнивается легкость деалкилирования кумола и некоторых его производных в присутствии алюмо-цирконий — силикатных катализаторов при 400—500° и атмосферном давлении. Реакция деалкилирования была осуществлена также с участием глинозема, активированного фтористоводородной кислотой [15].

В развитие наших ранних исследований, выполненных еще в 1940—1945 гг., по сопряженному алкилированию и деалкилированию ароматических углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов, было предпринято настоящее исследование. Часть этих исследований, посвященных деметилированию и сопряженному метилированию, приводится ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты производились на лабораторной установке проточного типа, схема которой приведена на фигуре. Фракционирование жидких продук-



Установка проточного реактора для каталитической переработки углеводородов под давлением: *1*—азотный баллон; *2*—сырьевая емкость; *3*—реактор; *4*—трубчатая печь; *5*—реостат; *6*—гальванометр; *7*—редукционный вентиль; *8*—холодильник-конденсатор; *9* — приемник; *10* — холодильник газа; *11* — флютометр; *12*—газовые часы; *13*—газометр

тов реакции производилось на лабораторной колонке с 20—25 теоретическими тарелками. Для сырья и получаемых катализатов определялся

групповой химический состав. Газы анализировались на аппарате Орса. Газы, полученные от опытов, проведенных при оптимальных условиях, анализировались на аппарате Подбильняка и ЦИАТИМ. Для полученного толуола были определены значения удельного веса, иодных и бромных чисел, кислотной пробы, коэффициента рефракции, сульфируемость и др. С целью определения данных материального баланса и оптимальных значений основных параметров процесса (температуры, давления, скорости пропуска и продолжительности цикла реакции) с различными смесями была проведена серия опытов. В качестве катализаторов были применены синтетические алюмосиликаты.

Каталитическое деалкилирование *о*- и *m*-ксилола в присутствии бензола

Над синтетическими алюмосиликатами при установленных оптимальных условиях — давлении 15 *атм*, температуре 525°, скорости пропускания 0,5 объема сырья на 1 объем катализатора в час и при продолжительности цикла 50 *мин* — были проведены опыты по изучению реакции деалкилирования *m*- и *о*-ксилолов и сопряженного алкилирования бензола. В качестве исходного сырья использован коксохимический бензол для криоскопии (начало кипения его — 79,74°, конец кипения — 80,13°; бромное число — 0,03; удельный вес — 0,8782; сульфируемость — 99,6%). Химически чистый *о*-ксилол выкипал в пределах 143,2—144°, имел удельный вес 0,8799, рефракцию 1,5050, сульфируемость 100%. Анализ по методу окисления показал, что исходный продукт на 98,7% состоит из *о*-ксилола и на 1,3% — из *m*-ксилола.

Опыты были проведены при молярном отношении бензола к *о*-ксилолу, равном 2 : 1. Согласно данным ректификации, весовое содержание бензола в смеси равно 58%, *о*-ксилола — 35%. Оказалось, что при давлении 5 *атм* и температуре 525° однократное пропускание смеси над катализатором приводит к образованию 97,1% катализата, 0,7% газа и 0,8% кокса. Катализат содержит 20,1% толуола. Содержание бензола снижается от 58% в сырье до 49,4% в катализате. Значительная часть *о*-ксилола деметилируется с образованием толуола, вследствие чего содержание ксилола снижается от 35 до 11—12%. Интересно отметить, что *о*-ксилол над синтетическим алюмосиликатом изомеризуется в мета- и параизомеры, происходит смещение интервала кипения фракции и соответствующее снижение удельного веса и коэффициента рефракции. Наблюдается образование небольшого количества триметилбензола.

Повышение давления до 15 *атм* приводит к увеличению выхода толуола. В катализате весовое содержание его составляет 27—28%. Процесс характеризуется сравнительно большим образованием кокса 1,9—2,2% и газа 1,7—2,3%. Выход катализата составляет 94,5—95,2 вес.% на сырье.

Образование до 27—28 *г* толуола и ∼3—3,5 *г* фракции триметилбензолов происходит в результате алкилирования 9—10 *г* бензола и деалкилирования 17,7—19,2 *г* *о*-ксилола. Таким образом, образование толуола примерно на 35—40% происходит вследствие реакции сопряженного алкилирования бензола и на 60—65% вследствие деалкилирования ксилола. Увеличение давления несколько углубляет процесс. Интенсификация упомянутых реакций с повышением давления происходит почти в одинаковой степени, и соотношение долей этих реакций в образовании толуола остается примерно таким же, как и при давлении 5 *атм*.

Над алюмосиликатами деалкилирование *о*-ксилола и сопряженное алкилирование бензола протекает весьма гладко, не сопровождаясь побочными реакциями распада и конденсации. Образования непредельных углеводородов и более высокомолекулярных продуктов уплотнения не наблюдается. Иодное число катализатов равно нулю, сульфируемость — 100%. Толуол, выделенный из катализата, по всем нормированным показателям вполне

соответствует требованиям стандарта; бромное число его не превышает 0,03; удельный вес колеблется в пределах 0,8665—0,8670; коэффициент рефракции 1,4969—1,4972; сульфируемость 100%.

Аналогичные опыты были проведены с *m*-ксилолом. Условия опыта и соотношения компонентов смеси были приняты такими же, как при исследованиях, проведенных со смесью *o*-ксилола с бензолом. Использованный *m*-ксилол выкипал в пределах 137—139°; удельный вес его равнялся 0,8634; коэффициент рефракции — 1,4975; сульфируемость — 100%. Анализ *m*-ксилола окислением боковых цепей и получением соответствующих фталевых кислот показал содержание в исходном *m*-ксилоле некоторого количества параизомера.

Как было установлено, при 5 *атм* выход катализата равен 96,9%, газа — 0,09%, кокса — 0,9%. Содержание толуола в катализате — 17,4%. Результаты, полученные с *m*-ксилолом, очень близки к результатам опытов с *o*-ксилолом. Повышение давления до 15 *атм* приводит к максимальному образованию толуола, содержание которого в катализате достигает 28—31%.

Процесс характеризуется протеканием двух основных реакций: деалкилирования ксилола с переносом метильной группы в молекулу бензола и сопряженным алкилированием и деалкилированием молекулы ксилола. При оптимальных условиях выход катализата составляет 94—95%, газа — 1,7—2,3%, кокса — 1,9—2,2%. Конец кипения катализата — 164°. Непредельные углеводороды отсутствуют, сульфируемость — 100%. Полученный в процессе газ состоит из метана и водорода.

Деалкилирование полиметилбензолов и сопряженное алкилирование бензола

Нами был также исследован процесс деалкилирования и сопряженного алкилирования смеси полиметилбензолов с бензолом. Было изучено влияние температуры, давления и установлено оптимальное значение параметров толуольного режима процесса. В опытах применялись как широкая полиметилбензольная фракция, так и ее отдельные узкие фракции. В широкой полиметилбензольной фракции содержание толуола 2,3%, ксилольной фракции — 48,8% и триметилбензольной фракции — ~ 10—12%. Количество более высококипящих полиметилбензолов колеблется в пределах 20—25%. Сульфируемость исходного продукта — 100%. Иодное число — нулевое.

Результаты опытов по каталитической переработке смеси бензола с широкой фракцией полиметилбензолов при давлении 15 *атм*, скорости 0,5 : 1, продолжительности цикла 1 *ч*, весовом отношении бензола к полиметилбензолу 2 : 1 показали, что при 450° однократное пропускание смеси над катализатором приводит к образованию 96,7% катализата, 1,8% кокса, 0,2% газа.

Образование толуола в количестве 7,8% происходит главным образом вследствие конверсии полиметилбензолов и частично вледствие сопряженного алкилирования бензола. Повышение температуры до 500° приводит к увеличению выхода толуола, что достигается вследствие реакции деалкилирования и сопряженного алкилирования исходных ароматических углеводородов. При 525° выход толуола равен 21,6%. Содержание фракции бензола и ксилола в катализате соответственно составляет 58 и 9,6%. Выход катализата — 94,8%, кокса — 2,4%, газа — 1,8%. Повышение температуры до 550°, хотя и увеличивает содержание толуола до 23,8%, однако сравнительно повышенный выход кокса (3,6%) и газа (3,2%) и соответственно сниженный выход катализата (92,4%) в целом ухудшают характеристику процесса. На основе проведенного исследования установлено, что оптимальное значение температуры исследуемой реакции находится в пределах 500—525°.

Следующая серия опытов была проведена с целью изучения влияния давления на характеристику процесса. Опыты проводились при оптимальной температуре 525°, скорости 0,5 : 1 и продолжительности цикла 1 *ч.* Эти опыты показали, что при атмосферном давлении наблюдается некоторое деалкилирование ксилолов. Содержание толуола увеличивается от 1,8% в сырье до 5,5% — в катализате. Бензол не участвует в реакции и количество его практически не меняется. Наблюдается некоторое снижение содержания ксилола и высококипящих полиметилбензолов. Количество остатка ректификации снижается от 6,1% в сырье до 2,3% в катализате. Конец кипения продукта снижается от 200 до 173°.

Повышение давления до 5 *атм* ускоряет протекание реакции деметилирования полиметилбензолов и сопряженного метилирования бензола. Наблюдается заметное снижение содержания фракций бензола, ксилолов и полиметилбензолов. Количество толуола в катализате составляет 15,7%. Непредельные углеводороды в продуктах реакции отсутствуют. Максимальный эффект достигается при давлениях 10 и 15 *атм*. Содержание толуола в катализате увеличивается до 20,5—21,6%. Происходит почти полная конверсия полиметилбензолов. Содержание бензола и фракции ксилолов соответственно снижается от 63,8 и 15,8% в сырье до 58—59 и 9—10% в катализате. Конец кипения катализата 159—162°. Полученный толуол вполне удовлетворяет требованиям стандарта. Применение более высоких давлений (20—25 *атм*) не влияет на качество полученного катализата, но при этом несколько увеличивается выход кокса и газа.

Были проведены также исследования по превращению отдельных фракций полиметилбензолов в присутствии бензола. Было показано, что каталитическое превращение смеси ксилольной фракции с т. кип. 125—150° с бензолом при их весовом соотношении 1 : 2, температуре 525° и давлении 1 *атм* приводит к незначительному образованию толуола. Содержание толуола увеличивается от 0,3% в сырье до 3,9% в катализате. Наблюдается некоторое увеличение конца кипения катализата, что, очевидно, связано с образованием небольшого количества триметилбензолов по механизму реакции дисмутации ксилола. Выход катализата, кокса и газа составляет 97,6; 0,88 и 0,36%. Повышение давления до 10 *атм* приводит к увеличению содержания толуола в катализате до 24,6%. Содержание бензольной и ксилольной фракций снижается от 57,0 и 35,8% в сырье до 50 и 19% в катализате. Выход катализата (в вес.% на сырье) — 95%, кокса — 1,8% и газа — 2,1%. Газ состоит в основном из метана (90—93 объемн. %) и водорода (7—10 объемн. %). Максимальный эффект достигается при давлениях 15 и 20 *атм*. При этом содержание толуола в катализате составляет 26,3—27%. Другие показатели практически не отличаются от данных опытов, проведенных при 10 *атм*.

Во всех опытах, независимо от давления, наблюдается образование небольшого количества сравнительно высококипящего метилированного бензола, что приводит к повышению конца кипения продукта от 142 до 164° и к увеличению выхода остатка ректификации от 1,1 до 2,2%.

Следующая серия опытов была проведена с высококипящей фракцией полиметилбензолов. Из данных фракционирования можно было заключить, что в этой фракции содержится 30,5% триметилбензолов (фракция 160—175°), 11,5% тетраметилбензолов (фракция 190—205°) и 45% пента- и гексаметилбензолов, выкипающих выше 205°. Из результатов опытов, проведенных с высококипящей фракцией полиметилбензолов, следует, что при атмосферном давлении происходит превращение значительной части высококипящих полиметилбензолов в ксилолы и толуол. Конец кипения продукта снижается до 185°. Содержание толуола и ксилолов в катализате соответственно составляет 9 и 6%. При 5 *атм* выход толуола увеличивается до 14,3%, а фракции ксилола — до 8,1%. Вследствие конверсии высококипящих фракций количество остатка снижается от 13% в сырье до 3% в катализате.

Катализаты опытов, проведенных при 10 и 15 *атм*, по качеству заметно не отличаются друг от друга. Содержание толуола составляет 17—18%. Выход катализата, кокса и газа соответственно колеблется в пределах 92,4—93%, 3,5—3,6% и 2,0—2,1%. Повышение давления до 200 *атм* приводит к увеличению содержания толуола до 21%, ксилольной фракции — до 6,6%. Выход катализата — 91%, кокса — 4,2% и газа — 2,8%. Дальнейшее повышение давления до 30—40 *атм* практически не влияет на качество катализата, но обусловливаст некоторое увеличение выхода газа и кокса. Таким образом, оптимальное значение давления при выбранной температуре реакции и скорости подачи сырья находится в пределах 15—20 *атм*.

ВЫВОДЫ

1. Каталитическое превращение смеси бензола, ксилолов и других полиметилпроизводных бензола над синтетическими алюмосиликатами сопровождается реакциями деалкилирования и переносом алкильных групп в направлении значительного образования толуола. Доля участия каждой из этих реакций находится в прямой зависимости прежде всего от применяемого давления.

2. Повышение давлений имеет решающее значение для максимального образования толуола. С повышением давления выход толуола увеличивается, достигая в интервале 10—20 *атм* своего максимума. Установлены оптимальные условия протекания реакции.

3. Доминирующей реакцией, приводящей к образованию толуола при повышенных давлениях, являются деметилирование ксилолов и полиметилбензолов и сопряженное метилирование бензола. В образовании толуола небольшая роль принадлежит реакции миграции метильных групп ксилолов с одновременным получением триметилзамещенных бензола. Легкость отщепления метильных групп имеет тенденцию к росту с увеличением их числа в бензольном кольце.

4. При проведении реакции сопряженного алкилирования и деалкилирования смеси бензола с *о*-ксилолом наблюдается изомерное превращение *о*-ксилола в мета- и параизомеры.

Институт нефти
Академии наук СССР и
Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступило
31.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Friedel, J. M. Crafts, C. r. **109**, 692 (1885).
2. R. Anschuetz, H. Immendorf, Ber. **17**, 2816 (1884); **18**, 657 (1885).
3. F. Fischer, H. Wiggemann, Ber. **49**, 1475 (1916).
4. Н. Н. Орлов и Л. С. Солодарь, ЖПХ, **8**, 11, 117 (1935).
5. Ю. Г. Мамедалиев, Синтез толуола алкилированием и деалкилированием ароматических углеводородов, Баку, Азнефтеиздат, 1943, стр. 72.
6. Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, Азнефтеиздат, 1945.
7. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования полимеризации и конденсации, Гостоптехиздат, М., 1949.
8. Ю. Г. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 197.
9. Ю. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, ЖОХ **16**, 1633 (1946).
10. R. S. Hansford, C. G. Myers, A. N. Sachanem, Ind. Eng. Chem. **37**, 671 (1946).
11. Ю. Г. Мамедалиев и Г. М. Мамедалиев, Авторские свидетельства № 9473, 9475, 9474 от 2—3 марта 1949 г.
12. Г. М. Мамедалиев и Ф. Д. Рзаева, Изв. АН Аз. ССР, № 7, 3 (1952).
13. J. N. Johanson, K. M. Watson, National Petr. News. **38**, № 32 (1946).
14. R. M. Roberts, G. M. Good, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1320 (1951).
15. L. Bery, E. O. Kindschy, W. S. Reveal, H. A. Sauer, Chem. Eng. Progr. **47**, 469 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и П. А. КОНСТАНТИНОВ

СИНТЕЗ СПИРТОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА ИЗ ТИОФЕНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ *

Как было показано ранее [1—7], действие никеля Ренея на производные тиофена может быть использовано в качестве метода получения соединений алифатического ряда. Особенно полезным указанный метод может оказаться в тех случаях, когда другие пути синтеза подобных соединений мало доступны. В настоящей работе это показано на примере получения высших спиртов, в том числе и таких, которые содержат разветвленную цепь с одним или двумя четвертичными атомами углерода.

Для получения исходных соединений тиофенового ряда с достаточно длинной цепью углеродных атомов нами были использованы два метода: 1) синтез алкилзамещенных тиофена с необходимым числом углеродных атомов и последующее введение функциональной группы и 2) синтез производных ди-(2-тиенил)метана и их формилирование.

Из 2-н.бутилтиофена путем формилирования [8] был получен ранее не известный 5-н.бутил-2-тиофенальдегид (I). Этим же путем из соответствующих замещенных тиофена нами были синтезированы 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенальдегид (II), 2-метил-5-трет.бутил-3(или 4)тиофенальдегид (III) и 5-трет.бутил-2-тиофенальдегид (IV).

(I) $R = CH_3CH_2CH_2-CH_2-$ (II) $R = R_1 = (CH_3)_3C-$

(IV) $R = (CH_3)_3C-$ (III) $R = (CH_3)_3C-$; $R_1 = CH_3$; или $R = CH_3-$, $R_1 = (CH_3)_3C-$.

Следует указать, что альдегиды β-ряда получаются с более низким выходом, чем альдегиды α-ряда. Например, выход альдегида (I) составлял 80%, а альдегида (II) не превышал 36%, считая на вошедший в реакцию 2,5-ди-трет.бутилтиофен. Заслуживает внимания и тот факт, что попытка формилирования 2-метил-3,5-ди-трет.бутилтиофена осталась безрезультатной, повидимому, вследствие экранирования β-положения двумя стерически весьма емкими трет.бутильными группами.

В качестве исходного вещества для получения децилового и ундецилового спирта был использован 5-метил-2,2′-дитиенилкетон (V), который был синтезирован путем ацилирования тиофена хлорангидридом 5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты. При восстановлении, по Кижнеру, кетон (V) дает с 64%-ным выходом 5-метил-ди-(2-тиенил)метан (VI). Этот факт говорит против заключения Лефгрена и Тегнера [9], утверждающих, что 2,2′-дитиенилкетон не удается восстановить по методу Кижнера.

$CH_3-C_4H_2S-CO-C_4H_3S$ (V) $CH_3-C_4H_2S-CH_2-C_4H_3S$ (VI) $CH_3-C_4H_2S-CH_2-C_4H_2S-CHO$ (VII)

* Авторское свидетельство от 19.IV.1955 г., № 100411.

Формилированием (VI) был получен 5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегид (VII). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что найденная молекулярная рефракция для этого альдегида (VII) значительно превышает вычисленную величину; это может быть обусловлено наличием таутомерного равновесия.

CH_3–(тиофен)–CH_2–(тиофен)–CHO ⇄ CH_3–(тиофен)–CH=C(S)C=CHOH

Необходимо в связи с этим сослаться на недавно опубликованную работу [10], говорящую против распространенного мнения о том, что альдегиды образуют лишь следы энольной формы.

Необходимый для реакции скелетный никель готовился по методу Адкинса и Биллика [11]. При действии его на исходное соединение с карбонильной функцией наряду с обессериванием происходит гидрирование двойных связей, восстановление альдегидной группы и в некоторых случаях — кетогруппы. В связи с этим следует отметить, что данные о поведении кетонов или кетокислот в присутствии никеля Ренея и в условиях, сходных с описанными в экспериментальной части, свидетельствуют о том, что отношения здесь довольно сложны.

В некоторых случаях образующийся вначале вторичный спирт при дальнейшем действии катализатора подвергается дегидрогенизации, которая, как показал Поль [12], протекает при сравнительно низкой температуре. Таким образом, образование при гидрогенолизе соединения с C=O-функцией не всегда может быть приписано сохранению первоначально образовавшегося соединения. Имеющиеся данные позволяют придти к общему выводу, что природа продукта воздействия никелем Ренея зависит не только от характера исходного соединения, но и от типа растворителя, метода приготовления катализатора, его количества и времени действия.

Папá с сотрудниками [13] считают, что в тех случаях, когда C=O-группа сопряжена с системой двойных связей ароматического ядра, при восстановлении получаются соответствующие углеводороды; в противном случае процесс завершается на стадии образования вторичного спирта. Позднее этот же исследователь [6] показал, что из β-(α-теноил) пропионовой кислоты в зависимости от условий реакции получается или γ-кетокаприловая кислота, или соответствующий лактон.

Поль [12] в работе о действии никеля Ренея отмечает, что кетоны, по-видимому, не изменяются в присутствии указанного катализатора. С этим согласуются данные Блике и Шитс [14], показавшие, что 2-бензоилтиофен дает только валерофенон, а также данные Херд и Раднер [15], из этих данных видно, что при гидрогенолизе ацетотиенона получается гексанол-2 наряду с небольшими количествами этанола и ацетальдегида.

В условиях, описанных в экспериментальной части, из альдегида (I) был получен ниниловый спирт (VIII) с выходом 65%. Альдегид (II) в аналогичных условиях образует 5,5-диметил-2-неопентилгексанол-1 (IX), но 2,5-ди-трет.бутил-3-ацетотиенон (X) не удалось полностью обессерить даже при очень длительном действии никеля Ренея *.

$CH_3(CH_2)_8OH$ (VIII)

$(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH(CH_2OH)-CH_2-C(CH_3)_3$ (IX)

2-$(CH_3)_3C$-5-$(CH_3)_3C$-3-$COCH_3$-тиофен (X)

* Кипячение с обратным холодильником в течение 17 *ч*.

Альдегид (IV) дал 6,6-диметилгептанол-1 (XI); результаты анализа и молекулярная рефракция этого спирта соответствовали вычисленным данным, однако получить из него фенил- или нафтилуретан в кристаллическом виде нам не удалось *.

Кетон (V) при нагревании с никелем Ренея образует деканол-5 (XII), который дает нафтилуретан с т. пл. 58°. Этот спирт был получен Вуд и Ледерле [16], по Гриньяру, из 2,4-пентадиеналя и аллилмагнийхлорида с последующим восстановлением по Пондорфу

$$\underset{(XI)}{CH_3-C(CH_3)_2-(CH_2)_5OH} \qquad \underset{(XII)}{CH_3(CH_2)_3CH(OH)(CH_2)_4CH_3}$$

По данным этих авторов, нафтилуретан, образуемый деканолом-5, плавится при 56°.

Соединение, образовавшееся при гидрогенолизе альдегида (VII), как и следовало ожидать, оказалось н.ундециловым спиртом; это было подтверждено путем сравнения температуры плавления его фенилуретана с температурой плавления подобного же соединения, полученного из заведомого образца н.ундецилового спирта.

Гидрогенолизом альдегида (III) был получен спирт состава $C_{10}H_{22}O$, скорее всего представляющий собой 5,5-диметил-2-этилгексанол-1

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2OH$$

Однако, поскольку строение исходного альдегида (III) нельзя считать вполне установленным, вопрос о строении этого спирта следует считать открытым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-н.бутил-2-тиофенальдегид. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, хлоркальциевой трубкой и термометром, введено 44,6 *г* (0,33 *мол*) *N*-метилформанилида и 50,5 *г* (0,33 *мол*) хлорокиси фосфора. Смесь оставлена на 30 *мин* при работающей мешалке. Когда температура смеси понизилась до 25°, в нее было добавлено 42 *г* (0,3 *мол*) н.бутилтиофена с такой скоростью, чтобы температура держалась в пределах 25—35°. После этого содержимое колбы размешивалось в течение 3 *ч*.

На следующий день смесь была вылита на лед. Всплывшее темное масло отделено, водный слой проэкстрагирован эфиром. Эфирный экстракт соединен с органическим слоем и промыт 10%-ной соляной кислотой, раствором бикарбоната натрия и водой. После сушки над $MgSO_4$ и отгонки растворителя получено 42,7 *г* неочищенного альдегида с т. кип. 138—146° (22 *мм*); n_D^{20} 1,5493 и ~2 *г* смолистого остатка.

---

* Этот альдегид был синтезирован формилированием 2-трет. бутилтиофена, который в свою очередь получался нами по методу Гольдфарба и Корсаковой [17], а также по методу Цезара [18]. Семикарбазон этого альдегида плавится при 215—216°, что соответствует данным Мессина [19] и расходится с данными Бyй-Хой и Сыенг [5], которые приводят для него т. пл. 246°.

Повторная разгонка дала 40,6 *г* (80%) продукта с т. кип. 143—146° (22 *мм*); n_D^{20} 1,5490; d^0 1,0557; найдено *MR* 50,34; вычислено *MR* 50,68

Найдено %: C 64,47; 64,58; H 7,25; 7,35; S 18,57; 18,79
$C_9H_{12}OS$. Вычислено %: C 64,24; H 7,20; S 19,05

Оксим 5-н.бутил-2-тиофенальдегида после перекристаллизации из водного спирта плавится при 61—62°

Найдено %: C 58,79; 58,81; H 7,06; 7,02; S 17,75; 17,42
$C_9H_{13}NOS$. Вычислено %: C 59,01; H 7,10; S 17,54

5-Метил-2,2′-дитиенилкетон. В колбу, снабженную мешалкой, затвором, термометром, хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, введено 36,4 *г* (0,218 *мол*) хлорангидрида 5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты, 18,3 *г* (0,218 *мол*) тиофена и 20 *мл* сухого бензола. Раствор охлажден до 0°; после этого к нему прибавлено по каплям 21,4 *мл* (0,18 *мол*) свежеперегнанного хлорного олова. Смесь размешивалась еще час при комнатной температуре и затем обработана 10%-ной соляной кислотой. Всплывший бензольный слой отделен, промыт водой и высушен над безводным сульфатом магния. Продукт реакции перегнан в вакууме (6 *мм*); получено:

Фр. I, т. кип. до 185°; несколько капель,
Фр. II, т. кип. 185—186; 38 *г*
Остаток 0,5 *г*

После повторной разгонки фракции II получено 37,1 *г* (выход 82%) 5-метил-2,2′-дитиенилкетона с т. пл. 46—48°%; после перекристаллизации из 70%-ного спирта кетон плавится при 48,5—50°

Найдено %: C 57,53; 57,53; H 3,86; 3,97; S 30,71; 30,90
$C_9H_8OS_2$. Вычислено %: C 57,70; H 3,84; S 30,77

Оксим кетона после перекристаллизации из водного спирта плавится при 98—99°

Найдено %: N 6,12; 6,22
$C_9H_9NOS_2$. Вычислено %: N 6,27

5-Метил-ди-(2-тиенил)-метан. В смесь 12,2 *г* (0,06 *мол*) 5-метил-2,2-ди′-тиенилкетона, 12 *мл* 85%-ного гидразингидрата и 70 *мл* диэтиленгликоля, нагретую до 50—60°, введено 12 *г* (0,2 *мол*) едкого кали. Колба с содержимым нагревалась до прекращения выделения газа (~4 *ч*). После этого образовавшийся 2-метил-ди-(2-тиенил)метан отогнан с перегретым паром. Дестиллат проэкстрагирован эфиром, экстракт промыт разбавленной соляной кислотой, раствором бикарбоната натрия, водой и высушен над хлористым кальцием. Продукт реакции перегнан в вакууме (6 *мм*); выделено:

Фр. I, т. кип. до 115°; несколько капель
Фр. II, т. кип. 116—117°; 7,9 *г* (61%)
Остаток смола 2,1 *г*

Повторная разгонка фракции II дала 6,7 *г* 2-метил-ди-(2-тиенил)метана с т. кип. 116—117° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5946; d_4^{20} 1,1616; найдено *MR* 56,77; вычислено *MR* 56,11

Найдено %: C 61,85; H 5,25; S 32,97
$C_9H_{10}S_2$. Вычислено %: C 61,90; H 5,15; S 32,97

5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегид. Из 6,4 *г* (0,033 *мол*) 5-метил-ди-(2-тиенил)метана, 8,4 *г* (0,062 *мол*) N-метилформанилида и 9,4 *г*

(0,062 *мол*) хлорокиси фосфора было получено 2,7 *г* исходного 5-метилди-(2-тиенил)метана и 3,3 *г* (44%) 5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегида с т. кип. 156—158° (3 *мм*); n_D^{20} 1,6218; d_4^{20} 1,2256; найдено *MR* 63,76; вычислено *MR* 60,74

Найдено %: C 59,32; 59,58; H 4,54; 4,65; S 28,71; 28,56
$C_{11}H_{10}OS_2$. Вычислено %: C 59,42; H 4,53; S 28,84

Оксим альдегида после двукратной перекристаллизации из 80%-ного спирта плавился при 119,5—121°

Найдено %: N 5,7
$C_{11}H_{11}NOS_2$. Вычислено %: N 5,9

5-трет. бутил-2-тиофенальдегид. Взято 21 *г* (0,15 *мол*) 2-трет. бутилтиофена, 20,2 *г* (0,15 *мол*) N-метилформанилида, 23 *г* (0,15 *мол*) хлорокиси фосфора. Получено 24,5 *г* продукта реакции, который был разогнал при 25 *мм;* получено:

Фр. I, т. кип. до 135°,—несколько капель
Фр. II, т. кип. 135—136°; 23,6 *г* (91%); n_D^{26} 1,5441.
Остаток в колбе 0,9 *г*

Семикарбазон альдегида, дважды перекристаллизованный из этанола, плавился при 215—216°.

2,5-ди-трет. бутил-3-тиофенальдегид. Взято 49 *г* (0,25 *мол*) 2,5-ди-трет. бутилтиофена, 40,5 *г* (0,3 *мол*) N-метилформанилида, 46 *г* (0,3 *мол*) хлорокиси фосфора. Формилирование проводилось при 55—60°. К концу реакции образуются 2 слоя: верхний — светлый, нижний — коричневый; получено:

Фр. I, т. кип. 115—117° (30 *мм*); 35,6 *г* исходного 2,5-ди-третбутилтиофена
Фр. II, т. кип. 117—132° (30 *мм*); 1,1 *г*
Фр. III, т. кип. 132—141° (10 *мм*); 12,4 *г*
Остаток 1,6 *г*

Фракция III разогнана вторично при 10 *мм:*

Фр. I, т. кип. 132—141°; 1,94 *г*
Фр. II, т. кип. 144—145,5°; 8,2 *г* (36%, считая на вошедший в реакцию 2,5-ди-трет. бутилтиофен); n_D^{20} 1,5368; d_4^{20} 1,0139; найдено *MR* 69,08; вычислено *MR* 68,57

Найдено %: C 69,43; 69,46; H 8,86; 9,02; S 14,15; 14,28
$C_{13}H_{20}OS$. Вычислено %: C 69,61; H 8,99; S 14,27

Оксим альдегида после трехкратной перекристаллизации из водного спирта плавился при 131—132°

Найдено %: N 5,68; 5,75
$C_{13}H_{21}NOS$. Вычислено %: N 5,86

2-метил-5-трет. бутил-3- (или 4) тиофенальдегид. Взято 26 *г* (0,17 *мол*) 2-метил-5-трет.бутилтиофена, 27 *г* (0,2 *мол*) N-метилформанилида, 30,6 *г* (0,2 *мол*) хлорокиси фосфора. Формилирование проводилось при 55—60°. Из остатка после отгонки эфира было получено 29 *г* бисульфитного соединения, после разложения которого и разгонки получено:

Фр. I, т. кип. до 96° (4 *мм*); 0,3 *г*; n_D^{20} 1,5350
Фр. II, т. кип. 96—97° (4 *мм*); 9,2 *г*; n_D^{20} 1,5350
Остаток 0,4 *г*

Найдено %: C 66,04; 65,92; H 7,88; 7,77; S 17,60
$C_{10}H_{14}OS$. Вычислено %: C 65,89; H 7,74; S 17,59

Фракция II имеет d_4^{20} 1,0553; найдено MR 54,48; вычислено MR 54,25. Семикарбазон этого альдегида после перекристаллизации из спирта плавился при 215,5—217°

Найдено %: N 17,60; 17,61
$C_{10}H_{15}NOS$. Вычислено %: N 17,60

Получение нонилового спирта (нонанола-1). В колбу, снабженную мешалкой, ртутным затвором и обратным холодильником, помещено 11 *г* (0,065 *мол*) 5-н.бутил-2-тиофенальдегида и 700 *мл* 96%-ного этанола. Раствор нагрет до 60°, после чего введено 50 *г* скелетного никелевого катализатора. Смесь кипятилась при работающей мешалке в течение часа. После охлаждения катализатор отфильтрован и многократно промыт горячим спиртом. После отгонки спирта к охлажденному остатку добавлено 150 *мл* воды. Верхний слой отделен, нижний — водный слой — проэкстрагирован хлороформом. Органический слой объединен с хлороформенными экстрактами и высушен над $MgSO_4$. После отгонки хлороформа остаток перегнан в вакууме (14 *мм*); получено:

Фр. I, т. кип. 137—138°; 5,14 *г* (выход 65%)
Остаток 0,9 *г*

При повторной разгонке продукт перегонялся также при 137—138° и имел n_D^{20} 1,4335; d_4^{20} 0,8305; найдено MR 45,22; вычислено MR 45,29.

Найдено %: C 74,98; 75,10; H 13,92; 13,92
$C_9H_{20}O$. Вычислено %: C 75,24; H 13,97

Фенилуретан, полученный из фракции I после перекристаллизации из 95%-ного спирта, плавился при 59,5—60°

Найдено %: N 5,56; 5,54
$C_{16}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,52

Смесь его с фенилуретаном, полученным из заведомого образца, расплавилась при 61—62°. Согласно литературным данным [20], этот уретан имеет т. пл. 62°.

Получение деканола-5. При разгонке в вакууме смеси, полученной по указанному способу, действием 35 *г* скелетного никеля на раствор 7 *г* (0,033 *мол*) 5-метил-2,2′-дитиенилкетона в 350 *мл* спирта были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 90—101° (26 *мм*); 0,6 *г*
Фр. II, т. кип. 101—102° (25 *мм*); 2,9 *г*

При повторной разгонке фракция II перегонялась при 111—113° (27 *мм*) и имела n_D^{27} 1,4312; n_D^{20} 1,4335; d_4^{20} 0,82766; найдено MR 49,73; вычислено MR 49,90

Найдено %: C 75,65; 76,03; H 14,15; 14,26
$C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: C 75,87; H 14,01

α-Нафтилуретан, перекристаллизованный из гексана и спирта, плавится при 57—58°

Найдено %: N 4,38; 4,51
$C_{21}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,28

Согласно литературным данным [16], деканол-5 имеет следующие константы: т. кип. 118—129° (30 *мм*); n_D^{27} 1,4321, а образуемый им α-нафтилуретан плавится при 56°.

Получение ундецилового спирта (ундеканола-1). В результате кипячения раствора 2,9 *г* (0,012 *мол*) 5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегида в

200 *мл* этанола с 15 *г* скелетного никеля и последующей разгонки продукта реакции получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 130° (15 *мм*); 0,1 *г*
Фр. II, т. кип. 130—131° (15 *мм*); 1,24 *г*
Остаток 0,2 *г*

Фракции I и II имели один и тот же n_D^{23} 1,4400; d_4^{20} 0,8368; найдено *MR* 54,27; вычислено *MR* 54,52; выход 64%

Найдено %: C 76,47; 76,33; H 13,79; 13,64
$C_{11}H_{24}O$. Вычислено %: C 76,67; H 14,03

Фенилуретан, полученный из фракции II после перекристаллизации из спирта, плавился при 61—62° и не давал депрессии при плавлени в смеси с фенилуретаном, полученным из заведомого образца ундецилового спирта

Найдено %: N 4,79
$C_{22}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,80

По литературным данным [21], ундециловый спирт кипит при 147° (25 *мм*) и дает фенилуретан с т. пл. 62°.

Получение 6,6-диметилгептанола-1. В результате нагревания раствора 7 *г* (0,041 *мол*) 5-трет.бутил-2-тиофенальдегида в 350 *мл* этанола с 35 *г* скелетного никеля в течение 4 *ч* и перегонки продукта получено 3,6 *г* жидкости с т. кип. 86—88° (12 *мм*). При повторной разгонке продукт кипел при той же температуре; n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,8439; найдено *MR* 45,32; вычислено *MR* 45,28

Найдено %: C 74,65; H 13,76
$C_9H_{20}O$. Вычислено %: C 74 91; H 13,67

Получение 5,5-диметил-2-неопентилгексанола-1. Смесь, состоящая из 7,8 *г* (0,031 *мол*) 2,5-ди-трет.-бутил-3-тиофенальдегида, 400 *мл* этанола и 40 *г* скелетного никеля, кипятилась в течение 5 *ч*. При разгонке продукта реакции в вакууме (27 *мм*) получено: до 125—126° — несколько капель и при т. кип. 125—126°—4 *г* (выход 58%) жидкости. При повторной разгонке температура кипения не менялась. Жидкость имеет: n_D^{20} 1,4488; d_4^{20} 0,84705; найдено *MR* 63,42; вычислено *MR* 63,76

Найдено %: C 77,97; 77,69; H 14,20; 14,08
$C_{12}H_{28}O$. Вычислено %: C 77,92; H 14,08

Нафтилуретан, полученный из перегнанного спирта после перекристаллизации из гексана и спирта, плавился при 110,5—112°

Найдено %: N 4,26; 4,23
$C_{24}H_{35}O_2N$. Вычислено %: 3,78

Действие скелетного никеля на 2-метил-5-трет. бутил-3 (или 4)-тиофенальдегид. Продукт, полученный из 5,5 *г* альдегида в 400 *мл* этанола в присутствии 55 *г* никеля Ренея, перегонялся в вакууме (13 *мм*) при 92—93°; получено 3,1 *г*. При повторной разгонке температура кипения не менялась; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8386; найдено *MR* 49,57; вычислено *MR* 49,90

Найдено %: C 75,75; 75,84; H 14,18; 14,03
$C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: C 75,86; H 14,07

Фенилуретан, образуемый этим спиртом, после перекристаллизации из гексана и 70%-ного спирта плавится при 62—63°

Найдено %: N 4,25; 4,33
$C_{21}H_{29}O_2$. Вычислено %: N 4,28

ВЫВОДЫ

1. Получены соединения тиофенового ряда: 5-метил-2,2′-дитиенилкетон, 5-метил-ди(2-тиенил)метан, 5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегид, н.бутил-2-тиофенальдегид, 2-метил-5-трет.бутил-3(или 4)-тиофенальдегид, 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенальдегид.

2. Действием никеля Ренея на 5-метил-2,2′-дитиенилкетон, 5-(5-метил-2-тенил)-2-тиофенальдегид, н.бутил-2-тиофенальдегид, 2-метил-5-трет.бутил-3-(или 4)-тиофенальдегид, 2,5-ди-трет.бутил-3-тиофенальдегид, 5-трет. бутил-2-тиофенальдегид получены следующие спирты алифатического ряда: деканол-5, ундеканол-1, нонанол-1, 5,5-диметил-2-этилгексанол-1 (или 2-неопентилпентанол-1), 5,5-диметил-2-неопентилгексанол-1 и 6,6-диметилгептанол -1.

3. Попытка подвергнуть гидрогенолизу 2,5-ди-трет.бутил-3-ацетотиенон над никелем Ренея W-5 не привела к желаемым результатам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 1131.
2. Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, ДАН 96, 283 (1954).
3. Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 570.
4. Я. Л. Гольдфарб и Б. П. Фабричный, ДАН 100, 461 (1955).
5. F. F. Blicke, D. G. Sheets, J. Am. Chem. Soc. 70, 3768 (1948).
6. D. Papa, E. Schwenk, F. Ginsberg, J. Org. Chem. 14, 723 (1949).
7. Michel Sy, Ng. Ph. Buu-Hoi, Ng. D. Xuong, J. Chem. Soc. 1954, 1975.
8. A. W. Weston, R. J. Michaels, J. Am. Chem. Soc. 72 1422 (1950).
9. N. M. Löfgren, Cl. Tegner, Acta Chem. Scand. 6, 1020 (1952).
10. W. N. Jensen, L. R. Pearson, J. S. Blair, Ang. Chem. 67, 280 (1955).
11. H. Adkins, H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc. 70, 695 (1948).
12. M. Raymond Paul, C. r., 208, 1319 (1939).
13. D. Papa, E. Schwenk, B. Whitman, J. Org. Chem. 7, 587 (1942).
14. F. F. Blicke, D. G. Scheets. J. Am. Soc. 71, 4010 (1949).
15. C. Hurd, B. Rudner, J. Am. Chem. Soc. 73, 5157 (1951).
16. G. Woods, H. F. Lederle, J. Am. Chem. Soc. 73, 2245 (1951).
17. Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 564.
18. P. D. Caesar, J. Am. Chem. Soc. 70, 3623 (1948).
19. N. Messina, E. V. Brown, J. Am. Chem. Soc. 74, 920 (1952).
20. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан, Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ., 1948, стр. 166.
21. Ганс Мейер, Анализ и определение органических соединений, ОНТИ, Химтеорет., Ленинград, 1937, стр. 42.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

А. Л. ЛИБЕРМАН, М. А. ПРЯНИШНИКОВА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ГОМОЛОГОВ ИЗОДУРОЛА

В настоящее время в литературе имеется мало надежных данных о физических свойствах гомологов изодурола. Даже для ближайшего гомолога изодурола — 1,3,5-триметил-2-этилбензола (этилмезитилена) имеющиеся сведения весьма противоречивы, как это видно из табл. 1, Несомненно, что чистота препаратов была весьма невелика и более или менее надежным можно признать лишь один из них (№ 13). Действительно, для этого препарата была определена температура замерзания, и авторы [13] считают, что степень чистоты полученного ими образца должна быть не ниже 97,5%. Однако удельный вес этого сравнительно чистого образца был определен, к сожалению, довольно грубо — на весах Вестфаля с точностью лишь до 0,001 *г/см*^{3}. Константы следующего гомолога — 1,3,5-триметил-2-пропилбензола (пропилмезитилена) вообще упомянуты лишь в двух статьях более чем пятидесятилетней давности (т. кип. 220—221°; d^{20} 0,8773 [2]; т. кип. 221°; d_4^{25} 0,8757; n_D^{25} 1,5009 [14]), причем в этих работах нет данных, позволяющих судить о степени чистоты полученных препаратов.

В связи с проводящимися в нашей лаборатории работами по синтезу ароматических углеводородов для изучения их спектров комбинационного рассеяния [15] нами были синтезированы упомянутые выше гомологи

Таблица 1

Константы этилмезитилена по литературным данным

№ по пор.	Т. кип. в °С (*p в мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	d_4^t	n_D^{20}	Литерат. ссылка
1	212—214	Не затвердевает при — 20°	—	—	[1]
2	207—209	То же	—	—	[2]
3	208—210	—	—	—	[3]
4	93—94(16) 207—208(755)	—	0,8907 при 18,5°	1,5091 при 18,5°	[4]
5	212—214	—	—	—	[5]
6	210,2(753)	—	0,886 при 20°	1,5111	[6]
7	—	—	—	1,51167	[7]
8	210(725)	—15,56	0,894(d_{20}^{20})	1,5074	[8]
9	208—210	—	—	—	[9]
10	207—209(750)	—	—	—	[10]
11	95—96(18)	—	—	1,5071 при 19°	[11]
12	212,4(760)	—15,5	0,883 при 20°	1,5071	[12]
13	88,5(11,8) 107,0(28) 210,2(760)	—12,2	0,888 при 18°	1,5101	[13]

изодурола, а кроме того 1,3,5-триметил-2-аллилбензол (аллилмезитилен). Поскольку степень чистоты наших препаратов была нами установлена,

появилась возможность внести некоторую определенность в вопрос о константах этих углеводородов. Мы считали поэтому целесообразным опубликовать найденные нами константы и все сведения о синтезе и очистке наших препаратов.

Этилмезитилен был получен по методу Смита и Кисса [8] взаимодействием диэтилсульфата с гриньяровым реактивом, приготовленным из броммезитилена

$$(CH_3)_3C_6H_2MgBr \xrightarrow{(C_2H_5)_2SO_4} (CH_3)_3C_6H_2C_2H_5$$

Пропилмезитилен был приготовлен аналогично, но вместо диэтилсульфата брался пропиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты. Для получения аллилмезитилена в реакцию с гриньяровым реактивом вводился хлористый аллил.

При синтезе этих углеводородов принимались меры для получения их в как можно более чистом виде, для чего тщательно очищались не только сами углеводороды, но и броммезитилен, служивший исходным веществом во всех трех синтезах. Ход очистки контролировался определением температур замерзания. В результате очищенные препараты содержали лишь от 0.3 до 1,1 *мол* % примесей. Физические свойства полученных веществ сведены в табл. 2.

Таблица 2

Физические свойства веществ, полученных в данной работе

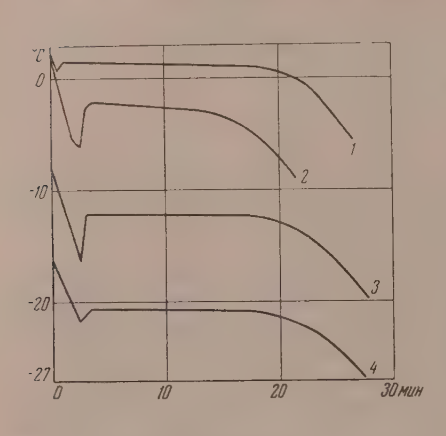
$(CH_3)_3C_6H_2R$	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. замерзания в °C	n_D^{20}	n_D^{25}	d_4^{20}	d_4^{25}	Криоскопич. константа в *мол.* долях/град.	Степень чистоты по кривой охл. в *мол.* %
R = Br	115,0(25)	+1,5	1,5527	—	1,3220	—	0,020	99,4
R = C_2H_5	99,3(20)	—12,1	1,5103	1,5080	0,8859	0,8824	0,017	99,7
R = C_3H_7	100,2(11,7)	—20,5	1,5052	1,5029	0,8782	0,8744	0,021	99,7
R = C_3H_5	105,5(16)	—2,1*	1,5194	—	0,8989	—	0,023	98,9

* В ранее опубликованной нами работе по изучению спектров комбинационного рассеяния света [15] в результате опечатки ошибочно указана температура замерзания 2,1°.

Таким образом, сопоставление наших данных с литературными позволяет заключить, что большинство ранее описанных препаратов этилмезитилена были действительно сильно загрязнены; даже препарат, приведенный в последнем издании книги Россини [12], содержал ~ 6 *мол.* % загрязнений. Наоборот, препарат Бака с соавторами [13] был, судя по температуре замерзания, даже чище, чем указывают авторы; его степень чистоты была во всяком случае не ниже 99,2%. Естественно, что приведенные ими константы весьма сходны с нашими. Литературные данные для пропилмезитилена слишком скудны для сопоставления. Аллилмезитилен был получен нами впервые, и его константы до сих пор в литературе не приводились.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Броммезитилен. Получен бромированием мезитилена (890 *г*) в четыреххлористом углероде при пониженной температуре [16] с выходом 80% от теорет. Для окончательной очистки броммезитилен дважды перекристаллизовывался из эфира приблизительно при —30°; его константы приве-

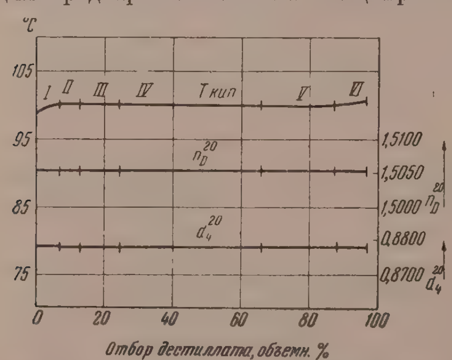


Фиг. 1. Кривые охлаждения: *1* — броммезитилена, *2* — аллилмезитилена, *3* — этилмезитилена, *4* — пропилмезитилена

Фиг. 2. Кривая разгонки этилмезитилена

дены в табл. 2. Кривая охлаждения дана на фиг. 1. Имеющиеся в литературе константы броммезитилена относятся к значительно менее чистым препаратам.

Этилмезитилен. Раствор 155 *г* (0,77 *мол*) броммезитилена и 11,1 *г* (0,10 *мол*) бромистого этила в 780 *мл* абсолютного эфира был прибавлен при размешивании к 21,2 *г* (0,88 *г-атома*) магния в атмосфере азота (реакция предварительно была инициирована небольшим количеством бромистого этила), после чего реакционная смесь нагревалась 2 *ч* на водяной бане. Затем к смеси при 10° был прибавлен раствор 240 *г* (1,55 *мол*) диэтилсульфата в 155 *мл* абсолютного эфира, и перемешивание продолжалось до тех пор, пока выпавший осадок не загустел. На следующий день, после разложения разбавленной соляной кислотой (1 : 1), эфирный слой был отделен, промыт водой и высушен хлористым кальцием. Освобожденный от эфира остаток был нагрет с этилатом натрия, углеводород извлечен из реакционной смеси эфиром и после отгонки растворителя перегнан в вакууме. Выделенный углеводород перекристаллизовывался из эфира приблизительно при — 60°, а затем хроматографировался на силикагеле. Головная фракция содержала значительное количество броммезитилена и была отброшена. Основная фракция (54,2 *г*) была перегнана в ва-



Фиг. 3. Кривая разгонки пропилмезитилена

кууме на колонке эффективностью ~ 50 теоретических тарелок *. Результаты разгонки этилмезитилена приведены в табл. 3 и на фиг. 2.

Фракции VII, VIII и IX были соединены и снова перекристаллизованы из эфира. Полученный этилмезитилен имел константы, приведенные в табл. 2. Кривая охлаждения дана на фиг. 1.

Таблица 3

Результаты разгонки этилмезитилена

Фракции	Т. кип. в °С при 20 *мм*	Выход в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	62,3—99,1	4,4	1,5050	0,8756
II	99,1—99,3	4,1	1,5103	0,8856
III*	99,3	7,1	1,5103	0,8859
IV	99,3	4,4	1,5103	0,8860
V	99,3	4,5	1,5104	0,8860
VI**	99,3	4,4	1,5103	0,8860
VII	99,3	4,4	1,5103	0,8859
VIII	99,3	6,1	1,5103	0,8859
IX**	99,3	5,3	1,5103	0,8859
X	99,3—101,7	2,4	1,5104	0,8877
XI	101,7—108,2	1,0	1,5180	—
Остаток		4,2	1,5480	—
Потери		1,9		

* Температура замерзания — 12,35°.
** Температура замерзания — 12,2°.

н.Пропилмезитилен. К раствору мезитилмагнийбромида, приготовленному из 99 *г* (0,48 *мол*) броммезитилена, 14 *г* (0,58 *г-атома*) магния и 7 *г* (0,06 *мол*) бромистого этила в 350 *мл* абсолютного эфира, был прибавлен

Таблица 4

Результаты разгонки пропилмезитилена

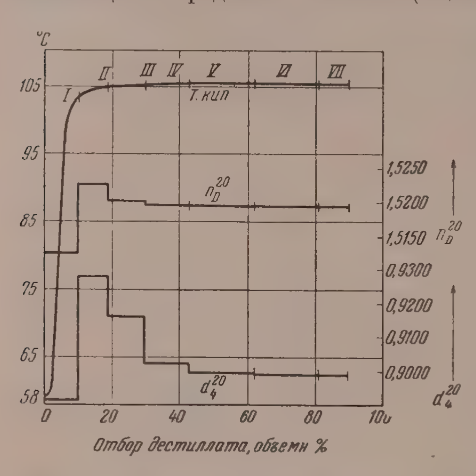
Фракции	Т. кип. в °С при 11,7 *мм*	Выход в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	98,7—100,2	2,9	1,5053	0,8788
II	100,2	2,2	1,5053	0,8782
III	100,2	4,5	1,5052	0,8782
IV	100,2	16,0	1,5052	0,8782
V	100,2	8,1	1,5052	0,8782
VI	100,2—100,7	4,1	1,5052	0,8782
Потери		1		

в атмосфере азота раствор 100 *г* (0,47 *мол*) пропилового эфира *p*-толуолсульфокислоты ** в равном объеме эфира при охлаждении и перемешива-

* Разгонки пропилмезитилена и аллилмезитилена проводились на той же колонке.

** Пропиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты [т. кип. 158° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5074] был получен по Измаильскому и Разоренову [17] и очищен по Гильману [18].

нии. Затем реакционная смесь нагревалась 3 *ч*. На следующий день, после разложения льдом и разбавленной соляной кислотой (1 : 1), эфирный слой был отделен, промыт водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток был разогнан в вакууме, причем была собрана фракция, выкипающая в пределах 104—130° (39,5 *мм*), 49 *г*. Из нескольких параллельных опытов было получено 130 *г* такой фракции, которая затем для освобождения от остатков броммезитилена нагревалась с магнием в эфире с добавлением небольшого количества бромистого этила. После разложения гриньярова реактива и обычной обработки углеводород все еще давал положительную реакцию на бром, а потому был вновь подвергнут такой же очистке. После повторной очистки проба Бельштейна была отрицательной. Затем 38,8 *г* пропилмезитилена было разогнано на колонке. Результаты разгонки приведены в табл. 4 и на фиг. 3. Константы чистого пропилмезитилена даны в табл. 2, а кривая охлаждения — на фиг. 1.



Фиг. 4. Кривая разгонки аллилмезитилена

Аллилмезитилен. К раствору мезитилмагнийбромида, полученному из 199 *г* (1 *мол*) броммезитилена [с добавлением 14 *г* (0,13 *мол*) бромистого этила] и 30 *г* (1,2 *г-атома*) магния в 500 *мл* абсолютного эфира, был прибавлен при 15° раствор 76,5 *г* (1 *мол*) хлористого аллила в 50 *мл* абсолютного эфира. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре еще 2 *ч*. На следующий день после разложения ледяной водой, подкисленной уксусной кислотой, эфирный слой был отделен, промыт водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток был перегнан в вакууме и собрана фракция с т. кип. 113—136° (68 *мм*), 74,4 *г*. Очистка от непрореагировавшего броммезитилена проводилась так же, как и в случае пропилмезитилена, но аллилмезитилен имел отрицательную пробу Бейльштейна уже после одной обработки. Затем 44,4 *г* аллилмезитилена было разогнано в вакууме на колонке. Результаты разгонки приведены в табл. 5 и на фиг. 4.

Таблица 5

Результаты разгонки аллилмезитилена

Фракции	Т. кип. в °С при 16 *мм*	Выход в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. замерзания в °С
I	59,0—104,0	4,2	1,5122	0,8912	
II	104,0—105,0	4,0	1,5227	0,9283	
III	105,0—105,1	4,8	1,5200	0,9160	
IV	105,1—105,5	5,8	1,5196	0,9025	—4,8
V	105,5	8,4	1,5194	0,8997	—3,2
VI	105,5	8,7	1,5194	0,8995	—2,9
VII	105,5	4,4	1,5193	0,8995	—3,0
Остаток		1,7			
Потери		2,4			

Фракция VI была перекристаллизована из эфира при низкой температуре. Константы выделенного препарата приведены в табл. 2, а кривая охлаждения изображена на фиг. 1. Анализ дал следующие результаты:

Найдено %: C 89,86; 89,76; H 10,11; 10,03
$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: C 89,93; H 10,07

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 1,3,5-триметил-2-этилбензол и 1,3,5-триметил-2-пропилбензол высокой степени чистоты (выше 99,5%) и определены их константы.

2. Синтезирован ранее не описанный 1,3,5-триметил-2-аллилбензол чистотой ~ 99%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Jannasch, J. H. Wigner, Ber. **28**, 2028 (1895).
2. A. Töhl, Ber. **28**, 2459 (1895).
3. A. Klages, Ber. **35**, 2256 (1902).
4. A. Klages, R. Keil, Ber. **36**, 1644 (1903).
5. C. Willgerodt, T. Scholtz, J. prakt. Chem. [2], **81**, 386 (1910).
6. K. Auwers, Ann. **419**, 120 (1919).
7. K. Auwers, H. Kolligs, Ber. **55**, 26 (1922).
8. L. I. Smith, M. A. Kiess, J. Am. Chem. Soc., **61**, 284 (1939).
9. J. Dècombe, Bull. Soc. chim. **12**, 651 (1945).
10. И. И. Лапкин, А. В. Любимова, ЖОХ **19**, 707 (1949).
11. F. Wessely, L. Holzer, H. Vilcsek, Monatsch. **83**, 1253 (1952).
12. F. D. Rossini, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
13. F. R. Buck, K. F. Coles, G. T. Kennedy, F. Morton, J. Chem. Soc. **1949**, 2377.
14. A. Klages, Ch. Stamm, Ber. **37**, 1715 (1904).
15. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. **19**, № 2, 225 (1955).
16. Синтезы органических препаратов. ИЛ, М., 1949, **2**, стр. 118.
17. В. А. Измаильский и Б. А. Разоренов, ЖРФХО **52**, 359 (1920).
18. H. Gilman, N. J. Beaber, J. Am. Chem. Soc. **47**, 518 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 8

Я. М. ПАУШКИН и М. В. КУРАШЕВ

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ

Реакция алкилирования с давних пор [1] привлекала внимание ученых. Интерес к этой реакции возрастает с каждым годом в связи с тем, что гомологи бензола нашли широкое применение в промышленности. Среди алкилбензолов, уже нашедших применение, следует отметить прежде всего изопропилбензол, который получается в нефтяной промышленности как компонент авиационного бензина. В последующие годы алкилзамещенные бензола стали использоваться главным образом как сырье для химической промышленности при производстве стирола, метилстирола, фенола, ацетона, дикарбоновых кислот, синтетических моющих средств и т. п. Область применения реакции алкилирования бензола и его гомологов схематично показана на фиг. 1.

Фиг. 1. Области применения реакции алкилирования бензола

В настоящее время для алкилирования бензола олефинами применяются главным образом следующие катализаторы: серная кислота, фосфорная кислота, хлористый алюминий, алюмосиликаты, фтористый водород, соединения фтористого брома с водой и фосфорной кислотой [2—7]. Реже находят применение хлористый цинк и другие подобные галогениды [8—10].

Отдельные катализаторы обладают различной каталитической активностью и специфичность их действия в реакциях алкилирования бензола олефинами сказывается на следующем: выходе моноалкилбензолов, выходе ди- и полиалкилбензолов, образовании полимеров, оптимальном молярном соотношении между бензолом и олефином, расходе катализатора, бензола и олефинов, объеме реакционной и вспомогательной аппаратуры.

Все это в целом определяет эффективность процесса алкилирования, поэтому правильный выбор катализатора представляет существенный интерес, учитывая масштабы производства различных алкилбензолов, которые достигают десятков и сотен тысяч тонн в год. Среди перечисленных катализаторов промышленное применение нашли пока только фосфорная кислота (на кизельгуре), серная кислота, хлористый алюминий и фтористый водород. Характеристика показателей процессов алкилирования бензола пропиленом с различными катализаторами приводится в табл. 1.

Таблица 1

Показатели различных процессов алкилирования бензола пропанпропиленовой фракцией

Условия процесса	Катализатор	Состав смеси в %			Выход изопропилбензола в % от теорет.
		бензол	алкилбензол	полиалкилбензол	
Температура 15—20° Давление 10 *ати* Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 2:1$	Серная кислота	40	40	20	50
Температура 180—20° Давление 15—20 *ати* Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 10$	Фосфорная кислота на кизельгуре	46,3	43,4	10,3	58
Температура 350° Давление 20 *ати* Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 5:1$	Алюмосиликатный				
Температура 20° Давление 10 *ати* Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 2:1$	Фтористоводородная кислота	46,3	43,4	10,3	58
Температура 50° Давление атмосферное Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 2:1$	Хлористый алюминий	45	43	12	46
Температура 50° Давление атмосферное Отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 2:1$	Фосфорная кислота с BF_3	44	47	9	76

Сравнение данных, полученных с различными катализаторами, в ряде случаев затруднительно, благодаря тому, что условия, в которых проводились опыты, различны. Однако на основании данных табл. 1 можно сделать предварительное заключение о преимуществах катализатора на основе фтористого бора и ортофосфорной кислоты. Данная работа посвящена вопросу о выборе катализаторов алкилирования, обладающих высокой алкилирующей способностью, и в связи с этим исследованию катализаторов на основе фтористого бора как наиболее перспективных по своей активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Алкилирование бензола пропиленом с катализаторами $H_2O \cdot BF_3$, $H_3PO_4 \cdot BF_3$, H_2SO_4 и $AlCl_3$. Исследование реакции алкилирования бензола пропиленом проводилось в трехгорлой колбе, куда помещался бензол и катализатор, а пропилен при интенсивном перемешивании пропускался

через капиллярную трубку в реакционную массу. Для реакции был взят бензол с константами: d_4^{20} 0,8784; n_D^{20} 1,5010; т. пл. 5,1° и пропилен, который получался дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. Продукты реакции после отделения от катализатора, а в случае $AlCl_2 \cdot HSO_4$ и $AlCl_3$ его разложения водой, промывались, сушились и разгонялись из колбы с дефлегматором на бензольную фракцию, кипящую от 80 до 120°, фракцию с т. кип. 130—170° — алкилат. Остаток. фракция кипящая выше 170°, представлял собой смесь моно-, ди-, три-, и тетраизопропилбензолов. Кроме того, алкилат (фракция с т. тип. выше 120°) разгонялся на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок. Диизопропилбензол, который в некоторых случаях использовался в реакции, состоял из орто- и параизомеров.

Катализаторы $H_2O \cdot BF_3$ и $H_3PO_4 \cdot BF_3$ приготовлялись насыщением воды и ортофосфорной кислоты фтористым бором по обычной методике [11]. Характеристика физико-химических свойств катализаторов на основе фтористого бора приводится в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика катализаторов на основе фтористого бора при 20°

Катализатор	Содержание фтористого бора		Уд. вес	Вязкость в сст	Электропроводность в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
	найдено	вычислено			
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	40,5	40,9	1,9030	43,08	0,00583
88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$	52,0	51,0	1,8784	16,96	0,01025
$H_2O \cdot BF_3$	78,1	79,0	1,7793	—	0,03507

Ниже приводятся результаты алкилирования бензола пропиленом с различными катализаторами при 50°, причем во всех опытах было взято 156 *г* бензола и 42 *г* пропилена.

Таблица 3

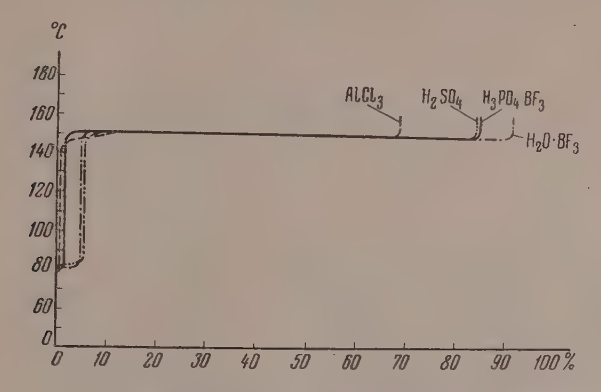
Выход алкилбензолов при алкилировании бензола пропиленом в присутствии различных катализаторов (молярное отношение $C_6H_6 : C_3H_6 = 2:1$)

Катализатор	Состав углеводородного слоя в %			Выход фракций в % от теорет.			Расход катализатора в %
	до 120°	120—170°	выше 170°	120—170°	152—153°	выше 170°	
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	42,0	53,0	5,0	88,0	82,0	8,3	2,9*
88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$	41,8	53,6	4,6	88,4	82,8	7,6	3,3
$AlCl_3$	46,2	39,2	14,6	64,2	57,7	26,2	10,0
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	45,8	32,2	22,0	53,2	49,0	36,3	15,0
$H_2O \cdot BF_3$	40,2	56,8	2,5	93,3	87,8	4,2	15,4
H_2SO_4	43,6	47,6	8,8	78,6	71,1	14,5	22,0

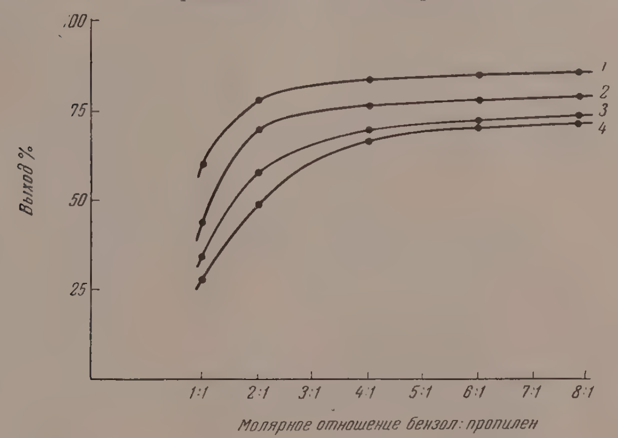
* В условиях, исключающих потери фтористого бора, расход катализатора $<1\%$.

Расход шести катализаторов в реакции алкилирования бензола пропиленом, приведенный в табл. 3, показывает, что наиболее эффективными катализаторами этой реакции являются соединения фтористого бора

с ортофосфорной кислотой и далее хлористый алюминий. Сравнение действия хлористого алюминия и комплекса ортофосфорной кислоты с фтористым бором в реакции алкилирования бензола пропиленом, при различных молярных соотношениях реагирующих компонентов (табл. 4), подтверждает сделанный вывод о высокой алкилирующей способности комплекса $H_3PO_4 \cdot BF_3$. Так, близкие выходы изопропилбензола достигаются для $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (69,3% от теорет.) и $AlCl_3$ (63,3% от теорет.) при молярных отношениях бензол: пропилен, равных соответственно 1,5 : 1 и 4 : 1.



Фиг. 2. Разгонка фракции с т. кип. выше 120°, полученной с различными катализаторами



Фиг. 3. Зависимость выхода изопропилбензола (фр. с т. кип. 152—153°) от молярного отношения бензол : : пропилен при алкилировании бензола пропиленом при помощи различных катализаторов: *1* — $H_3PO_4 \cdot BF_3$; *2* — H_2SO_4; *3* — $AlCl_3$; *4* — $AlCl_3 \cdot H_2SO_4$

Кривые разгонок алкилата фракции, кипящей выше 120°, приведены на фиг. 2.

Наибольшая концентрация изопропилбензола в сравнимых условиях опыта получается при применении катализаторов на основе фтористого бора. Результаты исследования показывают, что этот катализатор имеет значительное преимущество перед хлористым алюминием и серной кислотой, так как увеличивает выход изопропилбензола при одновременном снижении образования полиизопропилбензола. На состав продуктов реакции влияет специфичность действия катализатора, так как термодинамическое

Таблица 4

Характер алкилирования бензола пропиленом с $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и $AlCl_3$ при 50° и различном молярном отношении бензол : пропилен

Катализатор	Молярное отношение бензол : : пропилен	Состав углеводородного слоя в %: до 120°	120—170°	выше 170°	Выход продуктов реакции в % от теорет.: 120—170°	152—153°	выше 170°
$AlCl_3$	2 : 1	46,2	39,2	14,6	64,2	57,7	26,2
$AlCl_3$	4 : 1	68,7	25,7	5,6	75,3	63,3	16,5
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	1,5 : 1	32,0	55,0	13,3	73,0	63,3	17,2
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	2 : 1	42,0	53,0	5,0	88,0	79,0	8,3
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	4 : 1	67,6	29,2	3,2	90,0	79,1	4,0

равновесие за время реакции не успевает установиться. Если бы последнее условие выполнялось, то все катализаторы давали бы один и тот же результат в смысле состава получаемых продуктов.

Исследование реакции алкилирования бензола пропиленом с различными катализаторами при различных молярных отношениях бензол : пропилен показывает, что выход изопропилбензола во всем исследуемом интервале наибольший с катализатором на основе фтористого бора. Результаты опытов наглядно показаны на фиг. 3.

2. Влияние различных факторов на алкилирование бензола пропиленом при помощи 88,7% $H_2PO_4 \cdot BF_3$. Далее изучалось влияние различных факторов на реакцию алкилирования бензола пропиленом при помощи катализатора, полученного насыщением обычной реактивной 88,7%-ной ортофосфорной кислоты фтористым бором. Состав катализатора может быть представлен следующим образом: 11,3% $H_2O \cdot BF_3$ + 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$. По существу он представляет раствор $H_2O \cdot BF_3$ в $H_3PO_4 \cdot BF_3$

Таблица 5

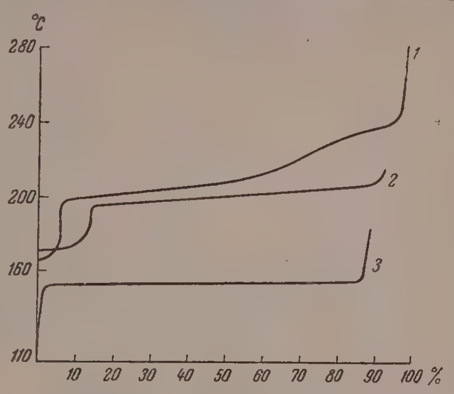
Влияние количества катализатора и температуры реакции на выход и состав продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом (молярное отношение $C_6H_6:C_3H_6=2:1$)

Температура в °С	Количество катализатора в % к бензолу	Выход изопропилбензола в % от теорет. (фр. 152—153°)	Состав алкилата в вес. %: до 120°	120—170°	выше 170°
20	15	74,0	43,0	47,3	8,9
50	15	78,0	42,3	49,6	7,3
80	15	78,2	42,0	50,0	7,0
50	5	71,8	43,0	46,5	9,5
50	25	81,0	41,3	51,5	6,1
50	35	84,5	41,8	52,6	5,0

Как видно из приведенных данных, с увеличением количества катализатора, участвующего в реакции, выход изопропилбензола растет. Так, если катализатор взят в количестве 5%, то выход составит 71,8%, при 35% катализатора выход составляет уже 84,5%. Повышение выхода в этом случае произошло более чем на 12%.

Влияние температуры реакции заметно сказывается при увеличении ее от 20 до 50°, что видно из табл. 5. Оптимальной температурой алкилирования бензола пропиленом при помощи комплекса ортофосфорной кислоты и фтористого бора является 50°, так как дальнейшее повышение практически не влияет на выход изопропилбензола, а также способствует быстрой отработке катализатора. Заметным образом на выход и состав продуктов алкилирования сказывается изменение молярного отношения бензол : пропилен. Результаты исследования влияния молярных отношений реагирующих компонентов от 1 : 1 до 8 : 1 показаны в табл. 6.

Благоприятными условиями реакции является большой избыток бензола, способствующий подавлению реакций вторичного алкилирования и полимеризации. Если при молярном отношении бензол : пропилен, равном 1:1, выход фракции с т. кип. 120—170° составлял 68,0% и фракции с т. кип. выше 170°—32%, то при отношении 8 : 1 выход стал 92,4 и 7,4% соответственно.



Фиг. 4. Разгонка бензольных алкилатов пропилена: *1* — фр. с т. кип выше 170° (C_6H_6 : C_3H_6 = 1 : 1); *2* — фр. с т. кип. выше 170° (C_6H_6 : C_3H_6 = 2 : 1); *3* — фр. с т. кип. 120—170°

С целью определения количества различных алкилбензолов, входящих в состав алкилата, последний подвергался разгонке на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок. Фракционирование производилось так, что сначала отбиралась фракция с т. кип. до 120°, потом фракция с т. кип. 120—170° и фракция, кипящая выше 170°. Одноименные фракции одинаковых опытов собирались вместе и затем подвергались повторной разгонке с определением количества алкилбензолов различной степени замещения. Наиболее типичные результаты разгонки алкилата приведены на фиг. 4. Алкилат, полученный при молярном отношении бензол : пропилен — 2 : 1, содержит 83.2% изопропилбензола, 4,0% промежуточных фракций, состоящих из смесей бензола, изопропил- и диизопропил- бензола, а также 12,4% фракций, представляющих собой почти чистый диизопропилбензол. После уточнения результатов разгонки по молекулярным весам промежуточных фракций оказалось, что углеводородный слой после реакции состоит из

Таблица 6

Алкилирование бензола пропиленом при различных молярных отношениях бензол:пропилен

Молярное отношение бензол: пропилен	Выход фракций в % от теорет.			Состав смеси бензол—алкилат в вес. %		
	120—170°	152—153°	выше 170°	до 120°	120—170°	выше 170°
1 : 1	68,0	67,0	32,0	9,9	68,1	21,5
2 : 1	82,0	78,0	18,0	42,3	49,6	7,3
4 : 1	88,0	84,0	12,0	66,7	29,8	2,7
6 : 1	91,4	85,5	8,6	76,2	21,6	1,3
8 : 1	92,4	86,0	7,4	81,4	16,6	0,9

42,84% бензола и 57,16% продуктов алкилирования. Процесса полимеризации пропилена в условиях проведения опытов не наблюдалось.

Тщательному исследованию подвергалась диизопропилбензольная фракция с т. кип. выше 170°. Как видно из кривой разгонки (фиг. 4), в интервале температур кипения 194—200° и 200—207° перегоняется 72%, далее кривая имеет перегиб и постепенно поднимается кверху. Такой характер кривой указывает, что перегоняется смесь, состоящая, повидимому, из различных изомеров диизопропилбензола. Для более точного определения количества образующихся изомеров диизопропилбензола фракции с т. кип. 194—200° и 200—207° собирались вместе и подвергались повторной разгонке. При этом были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 192—202°, 1,2%
Фр. II, т. кип. 202—204°, 90,0%
Фр. III, т. кип. 204—207°, 2,3%
Фр. IV, т. кип. выше 207°, 6,5%

После накопления достаточного количества фракций из них были выделены одноградусные фракции с т. кип. 203—204° и 210—211°, которые имели константы: фракция с т. кип. 203—204° d_4^{20} 0,8695; n_D^{30} 1,4905; найдено MR 54,08; вычислено MR 54,02; фракция с т. кип. 210—211° d_4^{20} 0,8565; n_D^{20} 1,4898; найдено MR 54,51; вычислено MR 54,02.

Для определения положения алкильных групп фракции были окислены перманганатом калия в щелочной среде. В результате окисления фракции с т. кип. 203—204° и многократного кипячения в воде выделили 75% от общего количества полученных кислот кристаллов, нерастворимых в воде (т. пл. 300°). Окисление фракции с т. кип. 210—211° дало также кристаллы, которые не растворялись в воде, выход их составлял 99% (т. пл. 300°). Из полученных кислот был приготовлен диметиловый эфир, который плавился при 140°. Можно считать доказанным, что дикарбоновая кислота является терефталевой.

Из водной вытяжки продуктов окисления фракции с т. кип. 203—204° получено 25% белых кристаллов, которые имели т. пл. 190°. Температура плавления этих кристаллов с ортофталевой кислотой не дает депрессии, следовательно, эти кристаллы представляют собой ортофталевую кислоту. Количество выделенных кислот, а также соотношение соответствующих фракций показывают, что диизопропилбензольная фракция состоит из 78% 1,4-диизопропилбензола и 22% 1,2-диизопропилбензола.

Из алкилата, полученного при молярном отношении бензол : пропилен = 1 : 1, выделили фракцию с т. кип. 235—237°, которая после очистки ее серной кислотой имела следующие константы: т. кип. 236—237,5°; d_4^{20} 0,8588; n_D^{20} 1,4912, бромное число 0; мол. вес 202.

С целью выяснения структуры образующихся триизопропилбензолов при алкилировании бензола пропиленом фракция с т. кип. 236—237,5° была окислена перманганатом калия в щелочной среде. В результате окисления 18 *г* триизопропилбензольной фракции было получено 10 *г* кислот, из которых путем многократной перекристаллизации в различных растворителях (вода, этиловый спирт, ацетон) получено 15% тримезиновой (1,3,5) и 85% тримеллитовой-(1,2,4) кислот. Кроме того, из алкилата была выделена тетраизопропилбензольная фракция с т. кип. 234—280° и фракция, кипящая выше 280°. Первая фракция на 80% состояла из тетраизопропилбензола, который после перекристаллизации в этиловом спирте имел т. пл. 117°, что соответствует 1,2,4,5-тетраизопропилбензолу; остаток — фракции с т. кип. выше 280° — представляет собой маслянистую жидкость с d_4^{20} 0,8690; n_D^{20} 1,5020; мол. вес. 341; бромное число 3,5.

Физико-химические свойства указывают на то, что остаток представляет собой смесь продуктов гидродегидрополимеризации пропилена и алкилбензолов.

В табл. 7 приводится общее содержание изопропилбензолов в алкилатах, полученных при различных молярных отношениях бензол : пропилен.

Таблица 7

Общее содержание алкилбензолов в алкилатах, полученных при различных молярных отношениях бензол : пропилен

Мол. отношение бензол: :пропилен	Продукты	Изопропилбензолы в %				Остаток	Итого
		моно-	ди-	три-	тетра-		
1 : 1	Алкилат	77,1	13,1	7,5	1,8	0,5	100,0
	Полиалкилат	—	57,2	32,8	7,9	2,1	100,0
2 : 1	Алкилат	90,0	9,3	0,7	—	—	100,0
	Полиалкилат	—	93,0	7,0	—	—	100,0

При исследовании реакции алкилирования бензола пропиленом с различными катализаторами мы особое внимание обращали на диизопропилбензольную фракцию. В этой фракции нами определялось содержание *p*-диизопропилбензола; результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Влияние природы катализатора на выход и состав диизопропилбензольной фракции (50°, $C_6H_6 : C_3H_6 = 2 : 1$)

Катализатор	Выход полиизопропилбензола в % от теорет.	Содержание диизопропилбензола в полиизопропилбензоле в %	Содержание *p*-диизопропилбензола в диизопропилбензоле в %
$AlCl_3$ . . .	35	60	30
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	54	58	70
H_2SO_4 . . .	20	70	75
$H_3PO_4 \cdot BF_3$.	10	93	78
$H_2O \cdot BF_3$ . .	6	93	80

Отсюда следует, что катализаторы на основе фтористого бора и серная кислота направляют в основном изопропильную группу при алкилировании в параположение.

3. Торможение образования полиалкилбензола при алкилировании бензола пропиленом при помощи хлористого алюминия. Реакцию алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия можно рассматривать как сопряженный равновесный процесс алкилирования и деалкилирования:

$$C_6H_6 + C_3H_6 = xC_6H_5C_3H_7 + yC_6H_4(C_3H_7)_2.$$

Видимо, соотношение между изопропилбензолом и диизопропилбензолом определяется условиями равновесия, которое зависит главным образом от молярного избытка бензола, взятого в реакцию. Предполагалось, что при помощи предварительной добавки диизопропилбензола в реакционную смесь можно сдвинуть равновесие реакции и воспрепятствовать образованию полиизопропилбензола из бензола и пропилена и таким образом весь взятый пропилен пойдет на получение моноалкилбензола.

В реакцию брали 31—42 *г* пропилена, 117—176 *г* бензола, 20—60 *г* полиизопропилбензола и 15% от веса реакционной массы технического

хлористого алюминия; пропилен пропускался из газометра со скоростью 1,5—2 *л/ч*. Методика и порядок обработки реакционной массы сохранялись прежними. В табл. 9 приводятся результаты опытов по алкилированию бензола пропиленом при исходном молярном отношении $C_6H_6 : C_3H_6 = 2 : 1$ и $4 : 1$, а также с заменой части бензола полиизопропилбензолом. В опытах 1 и 2 табл. 9 показано влияние молярного избытка бензола над пропиленом на выход алкилата (фракции с т. кип. 120—170°) и изопропилбензола (фракции с т. кип. 145—160°), который возрастает с увеличением количества бензола.

Таблица 9

Алкилирование бензола пропиленом с добавкой полиизопропилбензола при 50°

Опыты	Реагенты* и количество	Выход продуктов реакции в % на пропилен			Производительность реакционного объема, кг алкилата / л реактора
		изопропилбензол, 145—160°	алкилат, 120—170°	полиизопропилбензол, фр. с т. кип. выше 170°	
1	C_6H_6 — 2,0 C_3H_6 — 1,0 $AlCl_3$ — 15	145	181,2	75,6	0,379
2	C_6H_6 — 4,0 C_3H_6 — 1,0 $AlCl_3$ — 15	177	208	50,0	0,218
3	C_6H_6 — 1,75 C_3H_6 — 1,0 $AlCl_3$ — 15	165	209,8	40,2	0,440
4	C_6H_6 — 1,5 C_3H_6 — 1,0 $AlCl_3$ — 15 $C_{12}H_{18}$ — 0,5	161	221	18,9	0,464
5	C_6H_6 — 1,35 C_3H_6 — 1,0 $C_{12}H_{18}$ — 0,65 $AlCl_3$ — 15	214,4	227,5	61,6	0,476
6	C_6H_6 — 1,1 C_3H_6 — 1,0 $C_{12}H_{18}$ — 0,9 $AlCl_3$ — 15	—	228,7	—13,2	0,480
7	C_6H_6 — 3,0 C_3H_6 — 1,0 $C_{12}H_{18}$ — 1,0 $AlCl_3$ — 15	214	285,9	—46,6	0,316

* Углеводороды — в молях, $AlCl_3$ — в процентах, $C_{12}H_{18}$ — диизопропилбензол, количество которого выражено числом молей бензола, замененное на эквивалентное по весу количество $C_{12}H_{18}$.

Повышение соотношения бензол : пропилен хотя и ведет к увеличению выхода моноалкилбензола, но это вызывает необходимость перегонять при выделении алкилата большое количество бензола. Как видно из последней графы табл. 9, производительность реакционного объема на алкилат при этом за опыт снижается с 0,379 до 0,218. Из опытов 3—6 вытекает, что замена 0,25; 0,5; 0,65 и 0,9 *мол.* бензола полиизопропилбензолом приводит к увеличению выхода алкилата от 181 до 228% на пропилен и изопропилбензола от 145 до 214% — без изменения объема реакционной смеси. Одновременно с этим увеличивается производительность реакционного объема с 0,379 до 0,46 *кг* алкилата с 1 *л* полезного объема реактора за опыт.

Рассмотренные опыты показывают, что алкилирование бензола пропиленом при добавлении в реакционную массу полиизопропилбензола можно провести почти без образования полиизопропилбензола, если брать для реакции соответствующие пропорции бензола, полиизопропилбензола и хлористого алюминия. Новый полиизопропилбензол не образуется или образуется в очень малой степени, а добавленный полиизопропилбензол циркулирует в процессе. Добавление полиизопропилбензола при алкилировании бензола пропиленом с кислотными катализаторами такими, как H_2SO_4 и $H_3PO_4 \cdot BF_3$, не вызывает повышения выхода моноизопропилбензола.

ВЫВОДЫ

1. В сравнимых условиях опыта при атмосферном давлении исследовано алкилирование бензола пропиленом с $H_2O \cdot BF_3$; $H_3PO_4 \cdot BF_3$; $H_3PO_4 \cdot BF_3 — H_2O \cdot BF_3$; $AlCl_3$, H_2SO_4; $AlCl_2$, HSO_4 с учетом влияния молярного отношения реагируемых углеводородов, температуры, количества катализатора и показано преимущество катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$.

2. При алкилировании бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия образование полиизопропилбензола может эффективно тормозиться добавлением в реакционную среду полиизопропилбензола. При алкилировании в присутствии кислотных катализаторов таких, как H_2SO_4 и $H_3PO_4 \cdot BF_3$, добавление полиизопропилбензола не оказывает положительного влияния, так как реакция практически не достигает состояния равновесия между компонентами реакции.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО 10, 296, 390 (1878).
2. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М., 1936.
3. Ю. Л. Хмельницкий, А. И. Даладугин и А. И. Скобло, Нефт. хоз., № 10, 43 (1945).
4. А. И. Даладугин, Ю. Л. Хмельницкий и А. В. Гусева, Нефт. хоз., № 3, 44 (1946).
5. C. Friedel, J. M. Crafts, Bull. 27, 530 (1877).
6. H. S. Simons, R. S. Archer, J. Am. Chem. Soc. 60, 986, 2952 (1938).
7. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы, Гостоптехиздат, М., 1949.
8. G. F. Hennion, R. A. Kurtz, J. Am. Chem. Soc. 65, 1001 (1943).
9. К. С. Курындина, В. И. Воеводова и Т. А. Рассказова, ЖПХ 10, 877 (1937).
10. Н. И. Шулейкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 904.
11. А. В. Топчиев, Н. М. Паушкин и М. В. Курашев, ДАН 93, 839 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 8

Ч. К. ИНГОЛЬД

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ПРЕПЯТСТВИЙ

Представление о стерических препятствиях как о факторе, затрудняющем реакцию вследствие экранирования реакционного центра другими частями молекулы разветвленного строения, было выдвинуто, в общей форме, в 90-х годах прошлого столетия [1]. Однако с тех пор, более чем за 40 лет, не было достигнуто никаких успехов в отношении уточнения этой концепции. Причину этой длительной задержки можно понять, оглядываясь на прошлое. Стерические препятствия связаны со скоростями реакций: это кинетическое, а не термодинамическое явление, которое поэтому зависит от механизма реакций. По этой причине действие стерических препятствий не могло быть описано точно до тех пор, пока не были выяснены и достаточно ясно охарактеризованы различные возможные механизмы реакций.

В течение 1930-х годов нашего века была собрана значительная часть необходимых сведений о механизмах реакций. Стало ясно, что любая данная реакция общего типа может протекать по различным механизмам и что она идет либо по одному механизму, либо по другому, в зависимости от строения реагирующих веществ и условий реакции, в частности от электрохимических свойств растворителя. Было установлено, что стерические факторы могут весьма различно влиять на тот или другой механизм реакции. Далее стало ясно, что стерические факторы, влияющие на скорости реакций, связаны самым непосредственным образом с тогда еще не выясненной геометрией переходных состояний, а не только с хорошо установленной геометрией нормальных молекул, на основании которой делались все прежние попытки обсуждения стерических препятствий.

К 1940 г. стала ясна картина действия стерических препятствий [2]; она была обусловлена частично механизмом реакций и частично строением молекул. Наиболее важная ее черта была связана с механизмом и состояла в следующем.

Было показано, что в большинстве своем механизмы, по которым протекают исследованные реакции основных типов в органической химии, относятся к одному из двух различных классов, называемых «мономолекулярными» и «бимолекулярными» и характеризуемых — первый тем, что скорость реакции определяется процессом диссоциативного типа, а второй — процессом ассоциативного типа. Эти два типа механизмов имеют тенденцию реализоваться параллельно. Так, для нуклеофильного замещения возможны два механизма, по одному каждого типа; гидролиз эфиров карбоновых кислот может идти по шести механизмам, по три каждого типа и т. д. Однако какова бы ни была реакция, стерические эффекты влияют на эти два класса механизмов существенно по-разному. Мономолекулярные механизмы кинетически определяются диссоциацией. Поэтому при образовании переходного состояния средняя плотность вещества вблизи реакционного центра должна уменьшаться. Таким образом должно происходить местное уменьшение некоторого ранее существовавшего внутреннего давления; и даже, если принять во внимание возможное влияние

геометрических изменений при образовании переходного состояния, все же благодаря общему понижению плотности вещества не может произойти значительный суммарный рост давления или, точнее, потенциальной энергии, обусловленной давлением. В соответствии с этим, в случае мономолекулярных механизмов, стерические факторы могут в некоторой мере вызывать ускорение реакции, но не могут приводить к сильному их замедлению. В случае бимолекулярных механизмов скорость реакции определяется ассоциативным процессом, в котором плотность вещества у реакционного центра в переходном состоянии повышена. Отсюда следует, что бимолекулярные реакции могут в значительной степени замедляться под влиянием стерических факторов.

Исходя из такого представления о главной черте в картине действия кинетических стерических эффектов, была предпринята разведывательная работа, в основном несколько упрощенного и качественного характера, с целью более полного выяснения отличительных особенностей картины. Эта работа продолжается и в настоящее время.

В ходе исследований было найдено, что помимо общего различия, зависящего от характера механизма, выявляются более тонкие, но все же заметные отличия, связанные с типом молекулярного строения. Строение молекулы непосредственно определяет ее геометрию вблизи реакционного центра в исходном состоянии, тогда как соответствующую геометрию переходного состояния определяют как строение молекулы, так и механизм реакции. Поэтому для данного механизма структурный тип субстрата определяет изменение геометрии в процессе перехода из начального в переходное состояние и тем самым от него зависит то повышение или понижение внутреннего давления, которое обусловливает кинетический стерический эффект. Так, например, реакции нуклеофильного замещения соответствует, по сути дела, один мономолекулярный и один бимолекулярный механизм. При мономолекулярном механизме геометрическое расположение его изменения различно в алкильном, арильном и аралкильном рядах. Эти отличия позволяют понять, почему в первых двух случаях группы, расположенные в непосредственной близости, могут вызывать небольшое ускорение [3, 4], которое объясняется суммарным уменьшением давления при образовании переходного состояния диссоциативного типа. В третьем случае наблюдается слабое торможение [5], когда изменение геометрии приводит к появлению дополнительного давления, компенсирующего с избытком понижение давления, свойственное диссоциативному процессу. Точно так же, при бимолекулярном механизме кинетически важные изменения геометрии не одинаковы в алкильном, арильном и аралкильном рядах [5—7]. Учитывая эти отличия, мы можем понять, почему торможение реакций вследствие стерических препятствий, наблюдаемое во всех трех случаях, в первом значительно сильнее, чем в двух других.

Такая разведывательная работа еще продолжается, потому что даже при ограничении основными наиболее важными реакциями, возможными механизмами и структурными типами, число заслуживающих рассмотрения комбинаций все же очень велико. Исследования в такой широкой области неизбежно носят несколько поверхностный и качественный характер. Но эта работа является необходимой ступенью при выборе отдельных участков для более глубокого изучения, примером которого служит настоящая статья. Вообще говоря, нет оснований для того, чтобы изо всех довольно различных областей, охваченных названной разведочной работой, какую-либо оставить без более интенсивного и количественного исследования. До настоящего времени, однако, был разработан лишь небольшой круг вопросов. Такое более глубокое исследование проводилось в течение последнего десятилетия (1945—1955 гг.) параллельно с дальнейшим развитием уже упомянутых широких, но поверхностных исследований.

В качестве такой области исследования было выбрано нуклеофильное

замещение по бимолекулярному механизму в алкильных соединениях — «реакции» S_N2-алкилзамещения, как мы называем их для краткости. Задолго до начала этой работы грубый анализ соответствующих геометрических соотношений привел к некоторым неожиданным выводам [7], удивительным в том смысле, что, хотя они были получены путем строгих рассуждений, с точки зрения старого интуитивного подхода они казались нелепостью. Один из выводов заключался в том, что при S_N2-алкилзамещениях стерические препятствия могут возрастать при удалении места замещения от разветвленной части молекулы, как, например, при переходе от третичного бутилгалогенида к неопентилгалогениду в противоположность данным Виктора Мейера по этерификации ортозамещенных бензойных и фенилуксусных кислот. Другой вывод заключался в том, что, хотя стерические препятствия должны сильно зависеть от формы алкильной группы, они почти не должны зависеть от размера вводимой группы: большая группа должна входить в пространственно ограниченное место примерно так же легко, как и группа небольшого размера. Хотя эти выводы были опубликованы, едва ли в них сколько-нибудь широко поверили; однако в дальнейшем они были подтверждены экспериментально и с количественной стороны объяснены теоретически. Более того, эти исследования обнаружили некоторые другие явления, также объяснимые рационально, которые, собственно говоря, можно было бы предусмотреть; однако, на самом деле они не были предусмотрены. Мы укажем на них в соответствующих местах.

Замещение было исследовано [8] на примере реакции Финкельштейна типа

$$Y^- + RX \rightarrow RY - X^-,$$

где X и Y изотопно или химически различные галогены, а R — алкил. В качестве растворителя был взят ацетон, так как он обладает подходящими свойствами как растворитель для ряда комбинаций галогенов и, кроме того, в нем реакция в случае многих алкильных структур идет исключительно или почти исключительно по бимолекулярному механизму.

Исследования такого типа должны обязательно проводиться одновременно по двум направлениям — теоретически и экспериментально, опираясь на схождение результатов тех и других, как бы ведя наступление путем захвата в клещи.

Изложим сначала результаты экспериментальных наблюдений. Об объеме последних можно судить по данным о скоростях реакций, приведенным в табл. 1. Было исследовано семь (из девяти) обменных реакций Финкельштейна с хлором, бромом и иодом. В этих опытах были изучены семь простейших алкильных групп, составляющих полные типовые ряды гомологов с разветвлениями в α и β-положениях.

Согласно уравнению Аррениуса, константа скорости реакции выражается, в принципе, произведением двух факторов: $k = Be^{-E/RT}$ или $\lg k = \lg B - E/4{,}575\,T$. Называемый иначе энтропийным фактором, фактор частоты B умножается на энергетический фактор exp $(-E/RT)$, зависящий от энергии активации E. Поэтому ближайшей экспериментальной задачей является разделение каждой константы скорости на составляющие ее множители; это разделение основывается на том хорошо известном факте, что только энергетический множитель явно зависит от температуры.

Любое рассмотрение влияния строения на какие-либо доступные измерению свойства может быть только относительным: мы можем обсуждать только влияние изменения строения. Поэтому, для того чтобы рассмотреть влияние структурных особенностей на константу скорости и на составляющие ее множители, мы должны выбрать некоторую стандартную структуру в качестве эталона. Для рассматриваемых реакций подходящим стандартом является случай метильных производных; поэтому мы

Таблица 1

Обменные S_N2 реакции Финкельштейна в ацетоне, α-метилированный разветвленный гомологический ряд: CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9; β-метилированный разветвленный гомологический ряд: C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_4H_9, *neo*-C_5H_{11} (цифры означают $10^5 \cdot k_2$ при 25°, размерность k_2 *лсек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$)

Реагирующие вещества	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	*neo*-C_5H_{11}
$Cl^- + RCl$ . . .	3,9	0,050	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ . . .	600	9,9	0,13	0,029	6,4	1,5	0,00026
$Cl^- + RJ$ . . .	470	42	1,3	—	25	1,6	0,00058
$Br^- + RBr$ . . .	13 000	170	1,8	0,51	110	5,7	0,0026
$Br^- + RJ$ . . .	27 000	1490	37	—	1050	32	—
$J^- + RBr$ . . .	25 000	170	1,3	0,10	140	6,0	0,0020
$JV^- + RJ$ . . .	—	6000	53	18	—	—	0,11

будем рассматривать изменения обоих полученных из опыта множителей и выражений константы скорости по сравнению с этим стандартом.

Что касается энергетического множителя, то принято вычитать энергию активации для метильного производного из энергий активации для каждого данной реакции. Таким путем получаются значения избытка энергий активации ΔE, приведенные в табл. 2. Они отражают влияние строения на энергию активации, т. е. эффекты, которые допускают возможность теоретического обсуждения.

Таблица 2

Наблюдаемые разности энергии активации ΔE для обменных S_N2 реакций Финкельштейна (растворитель — ацетон) *

Реагирующие вещества	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	*neo*-C_5H_{11}
$Cl^- + RCl$ . . .	0,0	1,3	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ . . .	0,0	1,9	2,9	5,3	2,1	2,6	6,0
$Cl^- + RJ$ . . .	0,0	1,2	1,6	—	1,4	1,8	6,0
$Br^- + RBr$ . . .	0,0	1,7	3,9	6,0	1,7	3,1	6,2
$Br^- + RJ$ . . .	0,0	1,4	2,2	—	1,6	2,5	6,9
$J^- + RBr$ . . .	0,0	2,6	4,2	6,9	2,7	3,6	7,9
$J^- + RJ$ . . .	0,0	1,7	3,7	5,7	—	—	6,5

* Все значения даны в *ккал/моль*.

Из табл. 2 видно, что при переходе от атомов галогенов меньшего размера к бо́льшим изменение величины ΔE не обнаруживает какой-либо определенной тенденции, а имеет место нерегулярный разброс. Наоборот, при переходе от одной алкильной группы к другой обнаруживается резкое изменение энергии активации, а именно: рост в α-метилированном ряду — CH_3; C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9 и сначала едва заметный, а затем более быстрый рост в β-метилированном ряду C_2H_6, n-C_3H_7, i-C_4H_9, *neo*-C_5H_{11}. Энергии активации для *neo*-C_5H_{11} несколько выше, чем для t-C_4H_9.

При аналогичном рассмотрении фактора частоты значения $\lg B$ для метильного производного вычитают из значений этой величины для каждой данной реакции и получают таким образом ряд экспериментальных разностей, которые мы называем инкрементами, хотя они все отрицательны, за исключением нескольких значений, равных нулю. Они приведены в табл. 3 и отражают влияние строения на логарифм фактора частоты или, что то же самое (если не считать изменения шкалы), на энтропию активации. Эти величины также допускают возможность теоретического обсуждения.

Таблица 3

Наблюдаемые инкременты логарифмов факторов частоты $\Delta \lg B$ для обменных S_N2 реакций Финкельштейна (растворитель — ацетон)

Реагирующие вещества	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	neo-C_5H_{11}
$Cl^- + RCl$ . . .	0,0	—0,8	—	—	—	—	—
$Cl^- + RBr$ . . .	0,0	—0,4	—1,4	—0,4	—0,7	—0,9	—1,9
$Cl^- + RJ$ . . .	0,0	—0,3	—1,1	—	—0,6	—1,1	—1,5
$Br^- + RBr$ . . .	0,0	—0,6	—1,0	±0,0	—0,9	—1,1	—2,1
$Br^- + RJ$ . . .	0,0	—0,3	—1,2	—	—0,6	—1,1	—1,3
$J^- + RBr$ . . .	0,0	—0,4	—1,2	—0,3	—0,6	—1,1	—1,2
$J^- + RJ$ . . .	0,0	—0,5	—1,0	±0,0	—	—	—1,8

Здесь также можно отметить некоторые общие закономерности: 1) при переходе от атомов галогенов меньшего размера к большим наблюдается не общая тенденция, а только некоторый разброс; 2) при замене алкильных групп обнаруживается единообразное и поразительное изменение. Действительно, для первых трех членов α-метилированного ряда (CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7) значения $\Delta \lg B$ постепенно убывают, а затем у четвертого члена (t-C_4H_9) они возвращаются или почти возвращаются к исходному значению. В β-метилированном ряду (C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_4H_9, neo-C_5H_{11}) значения $\Delta \lg B$ монотонно убывают. Факторы частоты для neo-C_5H_{11} таким образом оказываются меньше, чем для t-C_4H_9.

Таковы результаты, которые внесла в исследование чисто экспериментальная разработка проблемы.

Теоретическая трактовка проблемы исходит из следующей установленной для реакций типа SN 2-алкилзамещения модели переходного состояния: семиионные полусвязи, удерживающие замещаемую и замещающую группы в переходном состоянии, располагаются по обе стороны от плоскости, содержащей те три связи, первоначальная пирамидальная конфигурация которых должна претерпеть инверсию в ходе реакции. Это, конечно, общая и качественная модель: на этой стадии она не передает точной конфигурации какого-либо конкретного переходного состояния.

Поэтому основная задача подготовительной стадии теоретического исследования влияния структурных факторов на кинетику какой-либо из рассматриваемых реакций состоит в том, чтобы рассчитать для нескольких конфигураций атомов, которые можно считать близкими к расположению атомов в переходном состоянии, те энергии, которые потребовались бы, чтобы построить каждую такую конфигурацию из исходных реагирующих веществ. Для каждой принятой конфигурации необходимо вычислить: энергию, требуемую для растяжения связи углеродгалоген до некоторого заданного расстояния между атомами; энергию, необходимую

для того, чтобы приблизить ион галогена к α-атому углерода до заданного расстояния, энергию, необходимую для изгибания некоторых связей, и т. д. Затем все эти энергии суммируются для получения полной энергии, необходимой для возникновения заданной конфигурации атомов. Такие расчеты для различных принятых конфигураций дают полную энергию, необходимую для образования данной конфигурации как функцию этой конфигурации. При разумном выборе конфигураций энергия будет иметь минимум при некоторой конфигурации, которая и будет соответствовать переходному состоянию. Пользуясь графическим методом, можно сказать, что таким путем строится «поверхность энергий»; пространственные и энергетические координаты низшей точки этой поверхности соответствуют конфигурации и энергии переходного состояния. Такие расчеты должны быть произведены для каждой индивидуальной реакции, т. е. для каждой комбинации галогенов и соответствующей алкильной группы.

Математический аппарат состоит только из трех приближенных, но хорошо проверенных, формул простейшего возможного типа: одной формулы для растяжения связи, формулы для изгибания связей и формулы для потенциалов сжатия без образования связей. Все постоянные, входящие в эти формулы, либо являются универсальными постоянными, либо определяются известными значениями некоторых механических, термических и оптических свойств стандартных веществ. Ни на одном из этапов построения этих поверхностей энергий не вводится никаких вспомогательных параметров.

Наиболее простое использование этих поверхностей состоит в том, чтобы по ним найти конфигурации и энергии переходных состояний. В качестве иллюстрации вычисленных конфигураций переходных состояний в табл. 4 приведены положения иода в переходных состояниях реакций изотопного обмена иода, выраженные через длины и углы связей углерод — иод. Все связи углерод — галоген в переходных состояниях растянуты, одни в большей, другие в меньшей мере, вследствие отличий в давлениях разных алкильных групп. За исключением переходных состояний в случае метильной и третичной бутильной групп, обладающих тригональной симметрией относительно строго линейных связей галоген — углерод — галоген, во всех остальных случаях связи углерод — галоген изогнуты; в переходных состояниях в случае неопентильной группы эти связи изогнуты очень сильно.

Таблица 4

Вычисленные положения иода в переходных состояниях реакции

$$\overset{-}{J} + RJ \rightarrow JR + \overset{-}{J}$$

R	Добавочная длина каждой полусвязи C...J, в Å	Угол изгиба связи J...C...J
CH_3	0,36	0,0°
C_2H_5	0,37	3,8°
i-C_3H_7	0,38	5,0°
t-C_4H_9	0,40	0,0°
n-C_3H_7	0,37	3,8°
i-C_4H_9	0,39	5,0°
нео-C_5H_{11}	0,43	17,6°

В табл. 5 приведены вычисленные разности между энергией переходного состояния в случае метильной группы и энергиями переходных состояний при других группах или, другими словами, вычисленные инкременты энергии активации, обусловленные стерическими эффектами $\Delta W_{стер}$ для трех реакций обмена с одинаковыми галогенами. Как видно из таблицы, при переходе от атомов галогенов меньшего размера к большим, вычисленные стерические инкременты энергии изменяются лишь незначительно и не всегда так, как можно было бы ожидать на основании обычного интуитивного подхода: например, некоторые значения понижаются. Но при замене алкильных групп наблюдается резкое монотонное изменение энергий. В α-метилированном ряду ее значения растут. В β-метилированном ряду они сначала остаются постоянными, а затем возрастают все более и более быстро. Соотношения между этими вычислен-

ными значениями не только соответствуют ранним качественным предсказаниям, но и воспроизводят основные закономерности в энергиях активации, найденные впоследствии на опыте.

Таблица 5

Вычисленные стерические инкременты энергии $\Delta W_{стер}$ в *ккал/моль* для обменных S_N2 реакций Финкельштейна

	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	*нео*-C_5H_{11}
Cl^-+RCl . .	0,0	0,8	1,6	2,8	0,8	2,1	6,5
Br^-+RBr . . .	0,0	0,8	1,6	2,5	0,8	2,3	7,3
J^-+RJ . . .	0,0	0,7	1,3	2,0	0,7	2,5	7,8

Вычисленные величины являются стерическими инкрементами энергии активации $\Delta W_{стер}$. До сих пор мы не имеем подходящего метода для вычисления на основании простейших допущений доли энергии активации, обусловленной полярностью $\Delta W_{пол}$; поэтому мы можем сделать дальнейший шаг вперед, только сравнив опытные значения ΔE с вычисленными величинами $\Delta W_{стер}$ и выяснив, соответствуют ли закономерности в разностях, приходящихся на долю $\Delta W_{пол}$, действительной картине полярного эффекта. Оказалось, что такое соответствие имеет место в двух существенных отношениях: 1) найденные разности связаны исключительно с α-алкильным замещением, а в случае β-алкильного замещения заметных различий в разностях нет; так и должно быть в случае слабого полярного эффекта в непроводящей системе; для стерического эффекта такое распределение было бы неправильным; 2) разности приблизительно подчиняются аддитивному уравнению свободной энергии, что обычно наблюдается в случае полярных эффектов, когда они изолированы от стерических эффектов. Эти два упрощающих соотношения, а также близкое электрохимическое сходство галогенов, позволяют принять для энергии, обусловленной полярным эффектом каждого α-алкильного заместителя в любой алкильной группе, округленное значение 1,0 *ккал/моль* для любой обменной реакции Финкельштейна и вычислить таким образом с одной эмпирической константой все 49 значений $\Delta W_{пол}$.

Суммы, получающиеся при сложении $\Delta W_{стер}$ и $\Delta W_{пол}$, в общем хорошо согласуются с опытными значениями ΔE, хотя в случае неопентильной группы согласие лишь приблизительное. Худшее совпадение в этом последнем случае можно объяснить тем, что именно здесь вычисление $\Delta W_{стер}$ сопряжено с наибольшими ошибками и для него можно ожидать завышенных значений. Иллюстрацией полученных численных значений являются приведенные в табл. 6 данные для реакции обмена брома. Более общей, но столь же хорошей иллюстрацией является близость значений и отсутствие хода как среди вычисленных, так и среди опытных величин, при замене одного галогена другим; такой иллюстрацией является приведенное в таблице сопоставление средних вычисленных значений для всех исследованных реакций со средними опытными значениями.

Другой путь использования вычисленных поверхностей энергии состоит в нахождении множителей частоты в выражении констант скорости реакции. Логарифм частоты представляет собой энтропию активации, за вычетом возможных (или произвольных) изменений начала отсчета и единиц энтропии; энтропия переходного состояния существенно зависит от этих энергетических поверхностей, причем от их геометрической формы в большей мере, чем от высоты их энергетического уровня.

Каждая поверхность имеет, в общем случае, форму корзины. Пользуясь

образным сравнением, можно сказать, что реагент и удаляемая группа могут рассматриваться как участвующие в игре в баскетбол, в которой сеткой служит «энергетическая корзина» *. Чем ниже эта корзина и чем она шире, тем чаще в нее будут попадать молекулы, образуя переходное состояние. Высота корзины, являющаяся выражением энергии, была уже рассмотрена. Сейчас мы займемся вопросом об ее ширине, выражающей энтропию.

Таблица 6

Вычисленные и опытные доли *, вносимые в энергию активации влиянием алкильных групп для обменных S_N2 реакций Финкельштейна

	CH_3	C_2H_5	*i*-C_3H_7	*t*-C_4H_9	*n*-C_3H_7	*i*-C_4H_9	*neo*-C_5H_{11}
Реакция $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$							
ΔW стер	0	0,8	1,6	2,5	0,8	2,3	7,3
ΔW пол	0	1,0	2,0	3,0	1,0	1,0	1,0
ΔE вычисл.	0	1,8	3,6	5,5	1,8	3,3	8,3
ΔE опытн.	0	1,7	3,9	6,0	1,7	3,1	6,2
Разность	0	+0,1	—0,3	—0,5	+0,1	+0,2	+2,1
Средние для всех исследованных реакций							
ΔW стер	0	0,8	1,5	2,4	0,8	2,3	7,2
ΔW пол	0	1,0	2,0	3,0	1,0	1,0	1,0
ΔE вычисл.	0	1,8	3,5	5,4	1,8	3,3	8,2
ΔE опытн.	0	1,7	3,1	6,0	1,9	2,7	6,6
Разность	0	+0,4	+0,4	—0,6	—0,1	+0,6	+1,6

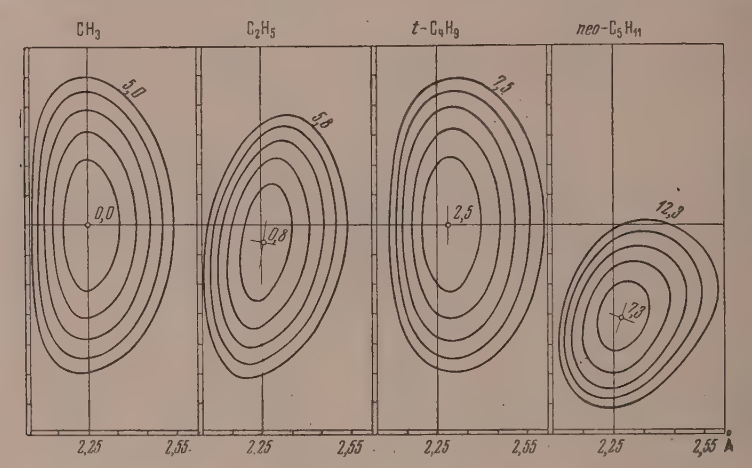
* Все значения даны в *ккал/моль*.

Такие корзиноподобные поверхности изображены на фиг. 1 для четырех алкильных групп в реакции обмена брома. Группы подобраны таким образом, чтобы проиллюстрировать своеобразный характер влияния стерических условий на множитель частоты в выражении константы скорости реакции: знак эффекта в основном определяется симметрией.

Эти контурные диаграммы, очевидно, отражают тот факт, что в случае третичной бутильной группы переходное состояние сохраняет осевую симметрию переходного состояния для метильной группы, тогда как в случае этильной и неопентильной групп переходные состояния характеризуются возрастающей степенью отклонения от этой симметрии. Здесь следует отметить, что корзина в случае трет.бутильной группы шире, чем корзина в случае метильной группы, особенно в аксиальном направлении (по оси абсцисс), тогда как корзины для этильной и неопентильной групп сужены в возрастающей степени, особенно в поперечном направлении. Причина того, что корзина в случае трет.бутильной группы шире, состоит в том, что здесь стерическое давление направлено непосредственно наружу, и силы в связях, которые вследствие этого оказываются растянутыми, ослаблены; в результате градиенты энергии будут менее крутыми и корзина становится более мелкой и более открытой. В этом единственном случае нет ни бокового давления, ни напряжения, изгибающего связи, которые могли бы компенсировать этот эффект боковым сжатием сторон корзины. В случае же этильной группы и еще больше в случае неопентильной группы доминирует стерическое давление, направленное сбоку. Таким образом, с одной стороны на корзину действует это давле-

* По-английски баскетбольная сетка называется корзинкой. — *Прим. ред.*

ние, а с другой — потенциал изгибания, делающий стенки более крутыми, вследствие чего корзины становятся более узкими и с менее отлогими стенками. Итак, мы видим, что стерическое давление может в зависимости от направления оказывать либо ускоряющее, либо замедляющее действие на множитель частоты. При этом с точки зрения обычного интуитивного подхода роль распределения направлений этого эффекта в пространстве представляется абсурдной, поскольку стерическое взаимодействие, непосредственно отталкивающее реагент, оказывается ускоряющим реакцию, а взаимодействие, отклоняющее реагент в сторону,— замедляющим.



Фиг. 1. Вычисленные поверхности энергии для реакций $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$. Четыре поверхности в виде корзин для $R = CH_3$, C_2H_5, t-C_4H_9 и *neo*-C_5H_{11}. Цифры около контурных линий означают энергии в *ккал/моль*, отсчитанные от низшей точки поверхности для $R = CH_3$, взятой в качестве нуля. Горизонтальной осью является линия, проходящая через C_α перпендикулярно к плоскости трех сохраняющихся связей C_α в переходном состоянии. Пересечение осей координат соответствует вычисленному положению атомов галогена в переходном состоянии в отсутствие стерических препятствий, а точки — вычисленному положению галогенов при наличии стерических препятствий. Относительные высоты дна корзин соответствуют вкладу, вносимому стерическими факторами в энергию активации, а относительные ширины корзин — вкладу стерических факторов в энтропию активации (на фигуре CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9, *neo*-C_5H_{11} — контурные линии на расстоянии 1 *ккал/моль* друг от друга)

В целях правильного «счета очков» следует указать, что эта игра в баскетбол происходит не по законам механики Ньютона, а по квантовым правилам, и поэтому мы должны оценивать ширину наших корзин не с помощью классического измерения, а путем квантового подсчета. Необходимо подсчитать статистически взвешенное по Больцману число уровней энергии, содержащихся в корзине, поскольку по квантовым правилам именно это число определяет емкость корзин, выражаемую нами в форме логарифма энтропии.

Однако, как только мы начинаем рассчитывать таким образом емкость корзин, оказывается, что эта емкость зависит не только от геометрии энергетических поверхностей, но также от масс и их распределения в частицах, участвующих в реакции. Как хорошо известно, любая данная энергетическая яма содержит большее число уровней энергии в случае тяжелой частицы, чем в случае легкой, причем это увеличение числа уровней представляет шаг к пределу, являющемуся энергетическим континиу-

мом при бесконечно большой массе, как этого требует принцип соответствия Бора. Это простое соображение приводит к выявлению нового типа структурных влияний на скорости реакций, который до сих пор не рассматривался достаточно детально и который не является ни стерическим, ни полярным эффектом; он был назван «весовым», поскольку зависит от массы и не зависит от того, как данная тяжелая группа заполняет пространство и как в ней распределен заряд, который она может иметь. Чисто весовой кинетический эффект должны вызывать нейтроны, добавляемые, что вполне осуществимо, к молекуле путем изотопного замещения, поскольку нейтроны, имея массу, не обладают ни объемом, ни зарядом.

Таким образом, структурные эффекты, влияющие на кинетику, делятся на три категории. Весовой эффект зависит от наличия и распределения масс, стерический эффект — от наличия и распределения объемов и полярный — от наличия и распределения зарядов. Несомненно, что ощутимые весовые эффекты часто оставались незамеченными в сочетании со стерическим и полярным эффектами.

В принципе, весовой, стерический и полярный эффекты влияют как на энергию, так и на энтропийный множитель константы скорости реакции. Но в настоящей работе, поскольку речь идет о частицах сравнительно тяжелых, можно пренебречь, как это и было сделано, влиянием весового эффекта на энергию. Аналогично можно пренебречь полярным эффектом при рассмотрении энтропийного члена, поскольку алкильные заместители слабо полярны, и учитывать только доли, вносимые весовым и стерическим эффектами. Вклад весового эффекта сказывается на числе возможных энергетических уровней, когда стерическое давление не деформирует энергетическую поверхность. Полное значение энтропии зависит от числа разрешенных уровней энергии, возникающих при деформировании поверхности. Но рассчитывая сначала весовой эффект, мы изолируем стерический эффект, являющийся первоначальным объектом нашего исследования. Формулы, дающие возможность подсчета уровней энергии с учетом статистических весов, просты и хорошо известны в статистической механике.

Доли, вносимые в энтропию активации ΔS весовым и стерическим эффектами для реакции обмена брома, приведены в табл. 7. Здесь числовые значения даны в термических, а не в частотных единицах.

Таблица 7

Вычисленные доли* ΔS, вносимые структурными эффектами в энтропию активации реакций $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$

	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	neo-C_5H_{11}
Весовой	0,00	—1,45	—2,30	—1,95	—2,64	—3,66	—4,39
Стерический . . .	0,00	—0,66	—1,52	+0,83	—0,67	—1,06	—1,86
Полный	0,00	—2,11	—3,82	—1,12	—3,31	—4,72	—6,25

* Значения в *кал·град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$

Весовой эффект при увеличении массы обычно приводит к замедляющему действию, как это следует из отрицательных знаков величин, приведенных в табл. 7. Весовой эффект может быть спутан со стерическим эффектом при рассмотрении этого превалирующего влияния массы, однако их нельзя спутать при рассмотрении другой закономерности, касающейся

распределения масс, о которой речь пойдет ниже. Как можно видеть, сопоставляя изомеры, дополнительная масса обычно вызывает тем большее торможение, чем дальше она находится от реакционного центра. Элементарная интуиция могла бы привести к первому из указанных выше правил, но никоим образом не ко второму. Дело в том, что добавление или удаление массы вызывает больший рост числа энергетических уровней в системе уровней исходной молекулы, чем у переходного состояния; однако практически влияние распределения масс настолько сложно, что из этих правил возможны исключения.

Что касается стерического энтропийного эффекта, полученные значения подтверждают качественные выводы, сделанные на основании формы поверхностей энергии. Как видно из того, что положительный знак появляется лишь один раз, стерический эффект вызывает ускорение лишь в случае третичной бутильной группы, для которой стерическое напряжение направлено наружу, тогда как во всех остальных случаях, где напряжение направлено вбок, стерический эффект приводит к замедлению.

При сложении долей, вносимых отдельными эффектами, оказывается, что суммарный эффект энтропии всегда приводит к замедлению, минимальному для третичной бутильной группы и наибольшему — для неопентильной.

Соотношение между энтропией в термических единицах и множителем частоты в выражении константы скорости реакции имеет вид $\Delta \lg B = \Delta S / 4{,}575$; таким образом, простое изменение шкалы делает возможным сопоставление с экспериментом. Это сопоставление дано в табл. 8, во-первых, для реакции обмена брома и, во-вторых, для средних величин из всех исследованных реакций.

Таблица 8

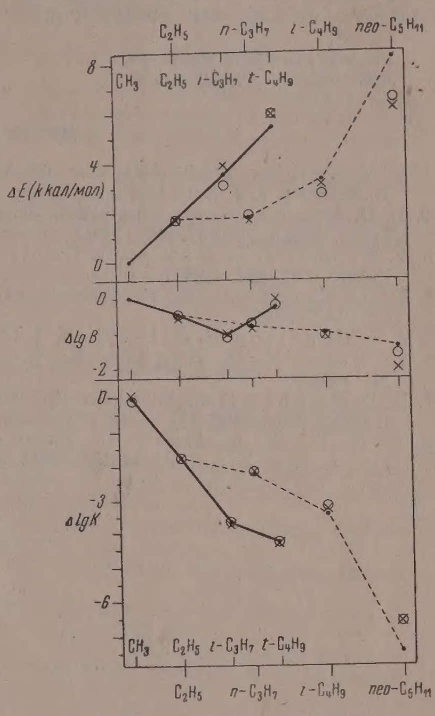
Вычисленные и наблюдаемые влияния строения на lg *B* для бимолекулярных обменных реакций Финкельштейна

	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	neo-C_5H_{11}
Опытн. (обмен Br)	0,0	—0,6	—1,0	±0,0	—0,9	—1,1	—2,1
Вычисл. (обмен Br)	0,0	—0,46	—0,84	—0,24	—0,72	—1,03	—1,37
Опытн. (среднее)	0,0	—0,5	—1,1	—0,2	—0,7	—1,1	—1,6

Как видно, совпадение, в общем, хорошее. Во всех случаях, за исключением неопентильной группы, наблюдается совпадение в пределах возможных экспериментальных ошибок, которые могут достигать ± 0,2. И здесь худшее совпадение для неопентильной группы можно объяснить тем, что в этом случае неточность расчета больше, чем во всех остальных случаях, и может вызвать отклонение как раз в том направлении, в каком она и наблюдается. Следует отметить, что ни на одном этапе этих расчетов энтропии не вводилось никаких дополнительных параметров: использованные формулы содержат только постоянные, найденные независимыми путями.

Последний шаг теоретического исследования состоит в объединении вычисленных энергий активации и энтропийных множителей, с тем чтобы установить, в какой мере их комбинация соответствует наблюдаемым константам скорости реакции. Это сделано подробно в виде диаграмм на фиг. 2, на которой вертикальные шкалы для ΔE, $\Delta \lg B$ и $\Delta \lg k$ (для 25°) выбраны так, что соответствующие точки непосредственно передают относительную роль энергии и энтропии в определении скорости реакции: вычитая ординаты ΔE из ординат $\Delta \lg B$, можно сразу найти ординаты

$\Delta \lg k$. Линии для α-метилированного ряда (сплошные) и для β-метилированного ряда (пунктирные) теоретические и имеют двойной смысл: во-первых, они соединяют вычисление точки для реакции обмена брома и, во-вторых, точки средних значений для всех реакций, поскольку эти средние точки настолько близки к вычисленным для реакции обмена брома, что их нельзя нанести отдельно. Крестики соответствуют наблюдаемым точкам для обмена брома, а кружки — средним из наблюдаемых значений для всех реакций. За исключением неопентильных групп наблюдаемые значения хорошо воспроизводятся путем вычисления. Эти вычисления позволяют, кроме того, понять ряд важных особенностей, как, например, то, что реакции в случае третичной бутильной группы протекают лишь немногим медленнее, чем в случае изопропильной группы, и что реакции при наличии неопентильной группы идут гораздо медленнее, чем во всех остальных случаях и даже при наличии третичной бутильной группы.



Фиг. 2. Вычисленные и наблюдаемые влияния строения алкильных групп на энергетические и энтропийные факторы скорости и на результирующие скорости реакций Фиинкельштейна (объяснение см. в тексте)

В табл. 9 сопоставлены численные значения наблюдаемых и вычисленных значений констант скорости для реакции обмена брома. Большинство вычисленных значений расходится с опытными меньше, чем в два раза, хотя для неопентильной группы наблюдается расхождение в 5 раз, что представляет максимальное расхождение во всем интервале скоростей реакции, изменяющихся в 5 000 000 раз.

Таблица 9

Наблюдаемые и вычисленные влияния строения на константу скорости реакции при 25° для реакции $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$ в ацетоне

	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	t-C_4H_9	n-C_3H_7	i-C_4H_9	neo-C_5H_{11}
Наблюдаемые	1	0,013	0,00014	0,000039	0,0085	0,00044	0,00000020
Вычисленные	1	0,017	0,00035	0,000053	0,0090	0,00035	0,000000037

Это сопоставление показывает, в какой степени «клещи» теоретического и экспериментального исследования смыкаются при решении поставленной задачи. В применении каждого из этих отдельных путей возможны дальнейшие уточнения, но это весьма трудоемкая задача. Однако, поскольку довольно приближенный анализ влияния строения на скорости реакции в некоторой частной системе позволил выявить так много эффектов общего характера, которые не только не обнаруживаются, а даже маскируются, при интуитивном рассмотрении нам кажется, что аналогичное

приближенное рассмотрение других типов структур, других механизмов реакций и других реакций также могло бы привести к выводам широкого значения, к которым нельзя придти другим путем. Поэтому работа по такому приближенному рассмотрению нового материала могла бы принести бо́льшую пользу, чем попытки добиться существенно большей точности.

Университетский колледж
Лондонского университета

Поступило
16. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 510 (1894); **28**, 182, 1251, 2773, 3197 (1895); V. Meyer, J. J. Sudborough, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1580, 3146 (1894).
2. E. D. Hughes, Trans. Farad. Soc. **37**, 603 (1941); J. N. E. Day, C. K. Ingold, Trans. Farad. Soc. **37**, 686 (1941).
3. F. Brown, T. D. Davies, I. Dostrovsky, O. J. Evans, E. D. Hughes, Nature **167**, 987 (1951).
4. M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, I. Amer. Chem. Soc. **62**, 1400 (1940).
5. J. C. Charlton, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. **1956**, 855.
6. H. Cohn, E. D. Hughes, M. H. Jones, M. G. Peeling, Nature **169**, 291 (1952).
7. E. D. Hughes, Trans. Farad. Soc. **37**, 603 (1941); I. Dostrovsky, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. **1946**, 157 et seq., 7 papers.
8. P. B. D. de la Mare, L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. D. H. Mackie, J. Chem. Soc. **1955**, 3169 et seq., 8 papers.

45

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цена 10 руб. 50 коп.

Bln 1 54

69